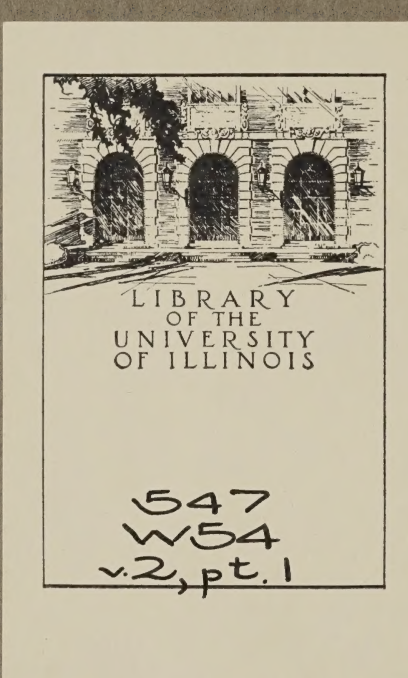
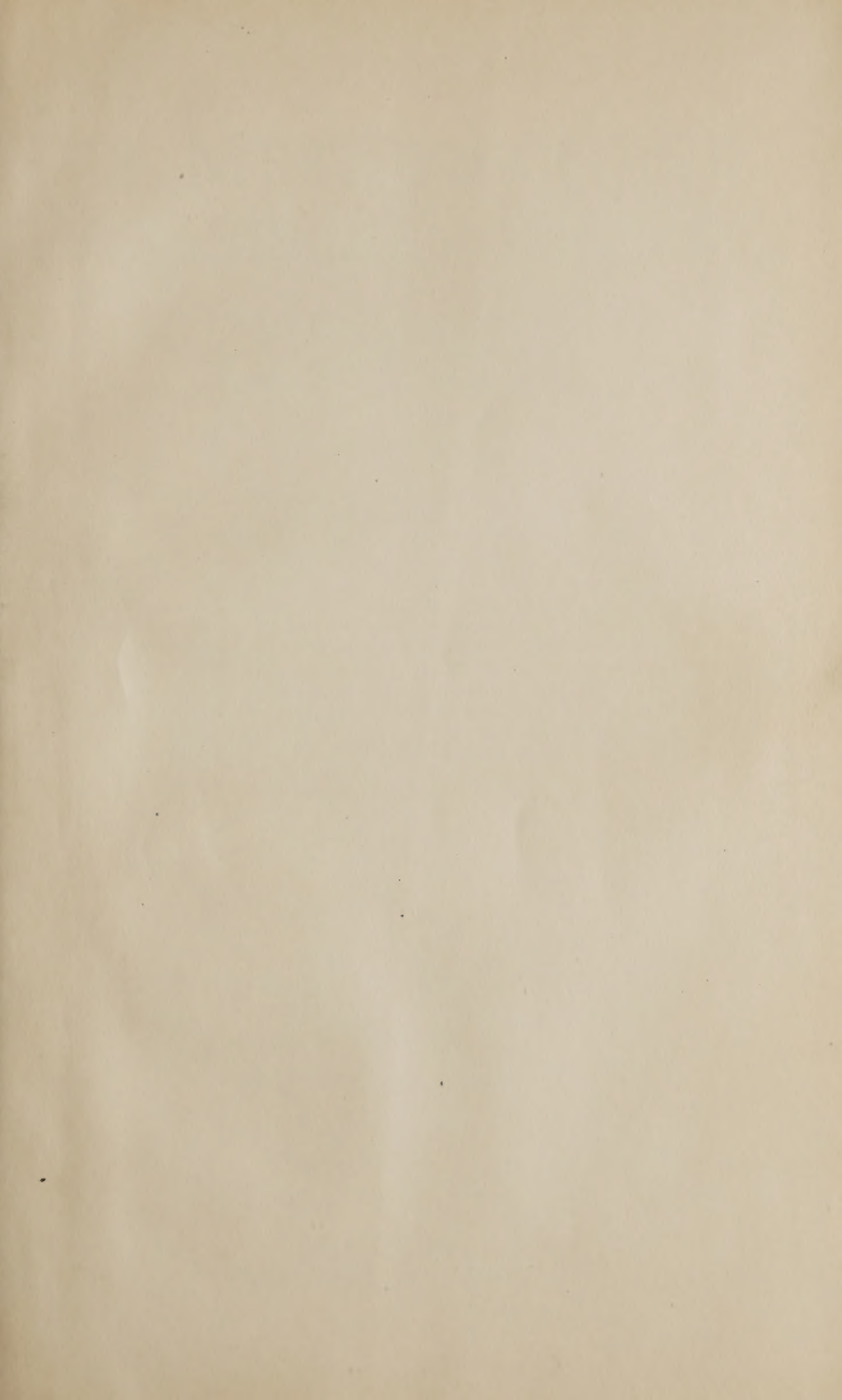
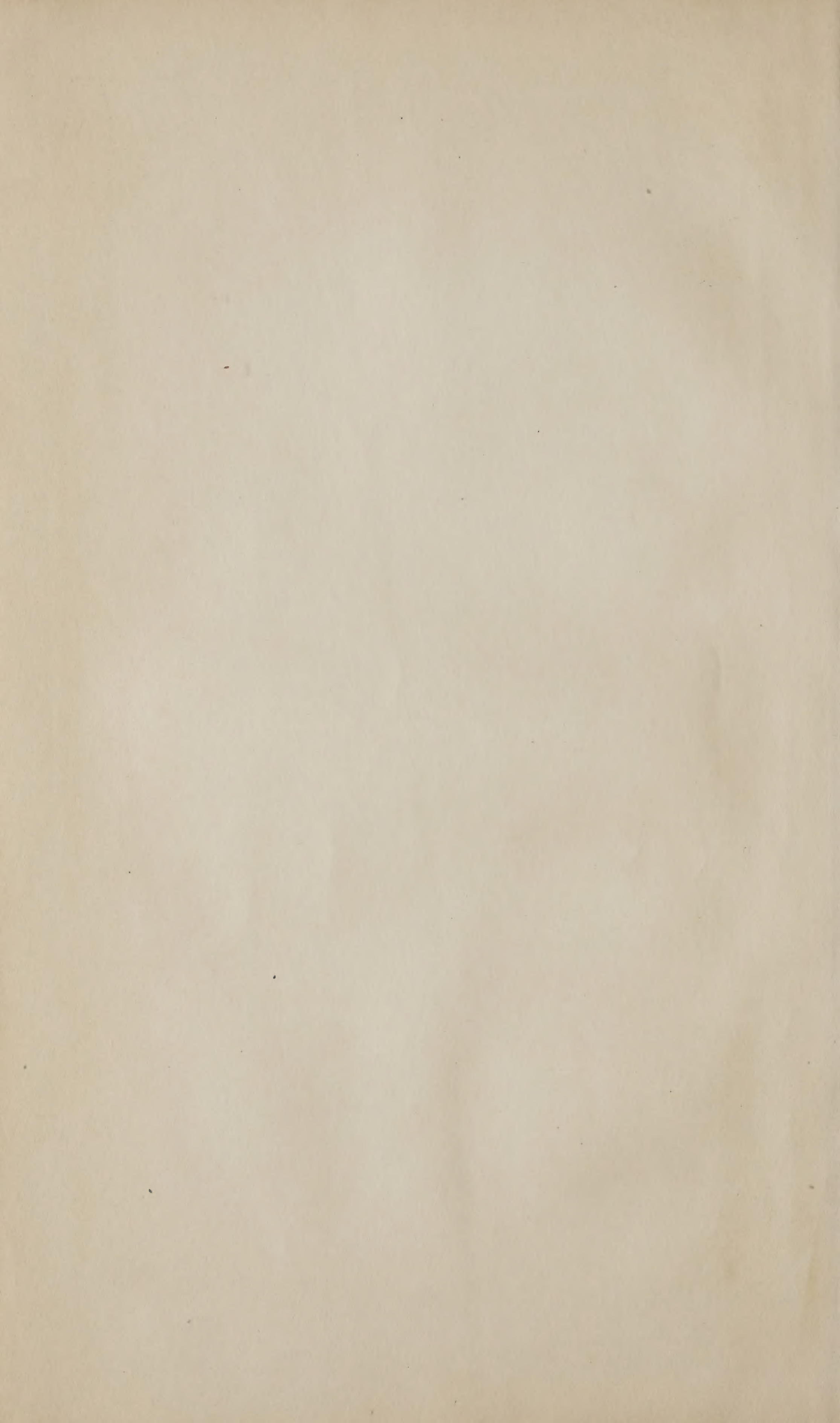












DIE METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

EIN HANDBUCH

für die Arbeiten im Laboratorium.

Bearbeitet

von

Prof. Dr. K. ARNDT in Charlottenburg, Dr. A. AUFRECHT in Berlin, Dr. F. BAUM in Berlin, Prof. Dr. BERGELL in Berlin, Dr. P. BLUMBERG in Berlin, Prof. Dr. BYK in Charlottenburg, Prof. Dr. DENNSTEDT in Hamburg, Prof. Dr. FRANKE in Wien, Dr. O. GERNGROSS in Berlin, Dr. W. GLIKIN in Berlin, Priv.-Doz. Dr. H. GROSSMANN in Berlin, Prof. Dr. J. GYR in Freiburg (Schweiz), Dr. Chr. HANSEN, Ass. am chem. Inst. d. Universität Leipzig, Dr. ing. EUG. HEINLE in Stuttgart, Dr. J. HERZOG, Ass. am pharmaz. Inst. d. Universität Berlin, Priv.-Doz. Dr. J. HOUBEN in Berlin, Dr. R. KEMPF in Berlin, Dr. R. KRAUSS, Ass. am organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Dr. K. LANGHELD in Kiel, Dr. W. C. de LEEUW in Leiden. Dr. S. LINDENBAUM, Ass. am org. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Oberstabsapotheker a. D. Dr. W. LENZ in Berlin, Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin, Prof. Dr. POSNER in Greifswald, Prof. Dr. J. SCHMIDT in Stuttgart, Dr. Br. SZELINSKI, Ass. am Staatslabor. in München, Prof. Dr. H. SIMONIS in Charlottenburg, Prof. Dr. R. STOERMER in Rostock, Dr. TH. WEYL in Berlin, u. A.

herausgegeben

von

TH. WEYL.



Zweiter Band / Besonderer Teil

1. Abteilung

Mit 15 Abbildungen

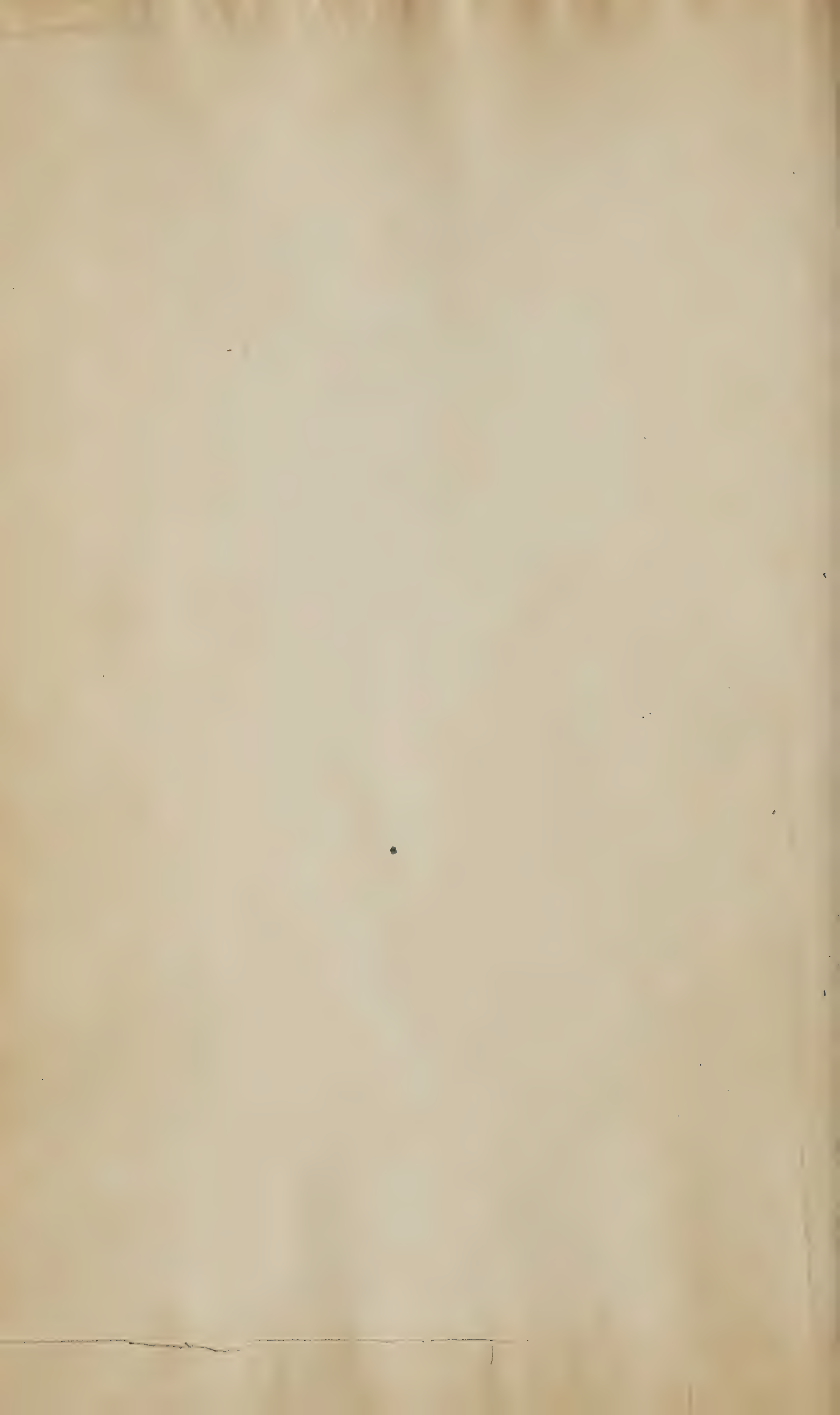
LEIPZIG 1911.
Verlag von GEORG THIEME.



Inhaltsverzeichnis.

Zweiter Band. — Besonderer Teil.

ERSTE ABTEILUNG.



Oxydation und Reduktion

bearbeitet von

R. Stoermer in Rostock.

Einleitung.

Die Oxydations- und Reduktionsmethoden sind im folgenden systematisch eingeteilt im Hinblick auf die auszuführende Reaktion. Es soll dadurch die Aufgabe erleichtert werden, in einem gegebenen Falle rasch das geeignetste Oxydations- oder Reduktionsmittel zu finden. In möglichster Vollständigkeit sind alle Oxydations- und Reduktionsmöglichkeiten in Gruppen untergebracht, deren wesentlicher Inhalt meist durch eine kurze Formulierung, wie $CH_3 \rightarrow CHO$ usw., jedesmal in der Überschrift des beteffenden Abschnittes zu ersehen ist. Wenn einzelne Reaktionen mehr sinngemäß als schematisch eingereiht sind, so geschah das teils wegen der anzunehmenden Zwischenprodukte, teils des Zusammenhanges wegen. So ist z. B. die Oxydation des Phenanthridins zu *Phenanthridon* nicht in die Gruppe $CH \rightarrow CO$, sondern bei $CH \rightarrow C(OH)$, bei der Oxydation des Chinolins zu *Carbostyril*, untergebracht, wegen der der Umlagerung zu CO . NH vorangehenden Bildung der Atomgruppierung C(OH) · N; und die Pinakonbildungen bei Ketonen finden sich nicht in der Gruppe „Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion“, sondern bei $CO \rightarrow CHOH$, wohin sie des Zusammenhanges wegen gehören.

Wenn zwei verschiedene Oxydationen oder Reduktionen nebeneinander herlaufen, so ist die Reaktion nur an einer Stelle aufgeführt, so z. B. die Bildung des *Coerulignons* durch Oxydation von Pyrogalloldimethyläther in der Gruppe „Verknüpfung von Kohlenstoffatomen usw. durch Oxydation“, weil dieser Prozeß der sich zuerst abspielende ist und die Oxydation zu dem Diphenochinon erst danach erfolgt, und weil ferner eine Reihe von gleichartigen Prozessen der ersten Art hier aufgeführt sind. Wenn also eine Reaktion an verschiedenen Stellen des Moleküls sich abspielen kann, so wird man, wenn sich nicht genau feststellen läßt, welche Reaktion zuerst einsetzt, an zwei verschiedenen Stellen nachzusehen haben.

Wenn die an einer Stelle des Moleküls eintretende Oxydation oder Reduktion zu verschiedenen Produkten führen kann, so ist beim Aufsuchen der Reaktion zu berücksichtigen, welche Art der Reduktion usw. gerade erforderlich ist. Die Reduktion der Laktone z. B. führt entweder zu *hydroxylfreien Carbonsäuren* oder zu *Oxyaldehyden*, man findet die erstere unter $CHOH \rightarrow CH_2$, die letztere unter $COOH \rightarrow CHO$.

In seltneren Fällen ist aus den Gruppenüberschriften nicht ohne weiteres zu entnehmen, wo die betreffende Reaktion zu suchen ist; man hat dann auf die Muttersubstanzen zurückzugehen, von denen sich die zu oxydierenden oder zu reduzierenden Körper ableiten. So findet sich die Oxydation der primären Amine zu *Aldehyden* bei der Gruppe $CH_2OH \rightarrow CHO$, die Reduktion z. B. der Säureanhydride zu *Laktonen* bei $COOH \rightarrow CH_2OH$.

Folgende Gruppeneinteilung [1]) ist vorgenommen worden:

Oxydation [2]).

I. $CH_3 \rightarrow CH_2OH$.
II. $CH_3 \rightarrow CHO$.
III. CH_3 (bez. Alkyl) $\rightarrow COOH$.
IV. $CH_2OH \rightarrow CHO$.
V. $CH_2OH \rightarrow COOH$.
VI. $CHO \rightarrow COOH$.
VII. $CH_2 \rightarrow CHOH$.
VIII. $CH_2 \rightarrow CO$ ($C:NOH \rightarrow CO$).
IX. $CHOH \rightarrow CO$.
X. Ketone $\rightarrow$ Superoxyde bez. Laktone.
XI. $CH \rightarrow C(OH)$.
XII. Oxydation zu Chinonen und chinoiden Verbindungen.
XIII. Herausoxydation von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind.
XIV. Verknüpfung von Kohlenstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoff-, oder Stickstoffatomen (Intermolekulare Oxydationen).
XV. Addition von zwei Hydroxylen an Doppelbindungen.
XVI. Oxydativer Abbau.
XVII. $NH_2 \rightarrow NHOH$; $NH_2 \rightarrow NO(NO_2)$
XVIII. $NHOH \rightarrow NO$, Oxime $\rightarrow$ Peroxyde.
XIX. $NHOH \rightarrow N - N$ (über O verbunden).
XX. $NO \rightarrow NO_2$, Oxime $\rightarrow$ Isonitrokörper bez. Hydroxamsäuren.

Reduktion [2]).

I. $CH_2OH \rightarrow CH_3$.
II. $CHOH \rightarrow CH_2$.
III. $C(OH) \rightarrow CH$.
IV. $CHO \rightarrow CH_2OH$ (Pinakone).
V. $CHO \rightarrow CH_3$.
VI. $CO \rightarrow CHOH$, $CO \rightarrow C(OH)$ (Pinakonbildungen)
VII. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen.
VIII. $CO \rightarrow CH_2$.
IX. $CO \rightarrow CH$.
X. $COOH \rightarrow CHO$.
XI. $COOH \rightarrow CH_2OH$, $CN \rightarrow CH_2 \cdot NH_2$.
XII. $COOH \rightarrow CH_3$.
XIII. Addition von Wasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung
XIV. Addition von Wasserstoff an $C=N$ (Reduktion von Aldimen, Oximen, Hydrazonen usw.).
XV. Entziehung von Halogen und Ersatz von Halogen durch Wasserstoff.
XVI. Spaltung von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen oder Kohlenstoff- und Stickstoffatomen.
XVII. $NO_2(NO) \rightarrow NH_2$; $NHOH \rightarrow NH_2$
XVIII. $NO_2 \rightarrow NHOH$ (: NOH); $NO_2 \rightarrow NO$; $NO_2H \rightarrow NOH$.
XIX. $NO_2 \rightarrow N=N \leftarrow N - N$ (über O verbunden).

[1]) Die Gruppen sind durch einen Blick auf die erste Zeile jeder Seite leicht auffindbar.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen verweisen auf die betreffende Seite.

Die Jahreszahlen hinter den Patentnummern in den Fußnoten bedeuten nicht das Datum der Patentierung, sondern das Jahr der Ausgabe des betreffenden Patentes.

Am Schlusse jedes der beiden Kapitel findet sich ferner eine **tabellarische Übersicht der Oxydations- und Reduktionsmittel**, in der die allgemein verwendbaren Methoden unter Hinweis auf die Seitenzahl aufgenommen sind. Dieser Tabelle sind auch die Hinweise zu entnehmen, an welcher Stelle **Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungen und Wirkungswert der betreffenden Reagentien** angegeben wurden.

A. Oxydation.

I. CH_3 → CH_2OH.

Die direkte Oxydation ist meist nicht möglich, da die wasserstoffreichsten Gruppen am schwersten hydroxylierbar sind und die Oxydation, wenn sie eintritt, dann sofort weiter geht. Man muß den Umweg über die Halogenverbindungen einschlagen, in denen das Halogen leicht durch Hydroxyl zu ersetzen ist. Genaueres vgl. den Abschnitt über die Halogenverbindungen. Hier sei nur kurz angedeutet, daß der Ersatz bewirkt wird durch Erhitzen mit Wasser mit oder ohne Zusatz von halogenwasserstoffbindenden Mitteln, ev. unter Druck, oder durch Behandeln mit Silberoxyd in wässriger Suspension oder Acetonlösung [1]), in manchen Fällen schon in Acetonlösung durch Wasser, wenn in der p-Stellung reaktionsfördernde Gruppen stehen [2]). Ferner durch Ersatz des Halogens durch den Essigsäurerest und Verseifen des entstandenen Essigsäureesters. In diesem Fall ist Kaliumacetat dem Natriumacetat meist vorzuziehen, ev. Silberacetat zu verwenden. In kleinen Mengen ist Mesitol durch Sulfomonopersäure zu *Dimethyl-p-oxybenzylalkohol* oxydierbar [3]). Als Zwischenprodukte der Oxydation sind solche Alkohole bei verschiedenen Reaktionen anzunehmen. Vgl. XIV, 1.

II. CH_3 → CHO.

In der Fettreihe gelingt die direkte Oxydation selten; auch hier kann der Umweg über die Dihalogenide eingeschlagen werden, was indessen ohne praktische Bedeutung ist. In der aromatischen Reihe ist dies Verfahren technisch.

[1]) Auwers und Sheldon, A. 301, 277 (1898).
[2]) Auwers und Braun, B. 29, 2330 (1896).
[3]) Bamberger, B. 36, 2033 (1903).

Ein besonderer Fall ist in der Fettreihe die Oxydation des Acetaldehyds zum Glyoxal durch **Salpetersäure.**

Darstellung von Glyoxal. 25 g Paraldehyd, mit 25 g Wasser gemischt, werden mit 20 ccm Salpetersäure (1,37) unterschichtet, und diese mit 1 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 5—8 Tagen dampft man die homogen gewordene farblose Lösung zur Trockne, nimmt in wenig Wasser auf, behandelt mit Kalziumkarbonat, filtriert und dampft ein (bei 200 g Aldehyd auf 300—400 ccm). Danach fällt man mit konz. Bleiessiglösung möglichst genau, filtriert und fällt das Filtrat, das nur noch Kalziumacetat, Glyoxal und Bleiacetat enthält, genau durch Oxalsäure. Aus der filtrierten Lösung verjagt man die Essigsäure auf dem Wasserbade, wonach das farblose amorphe Glyoxal hinterbleibt[1]).

In der aromatischen Reihe benutzte man früher die Methode von Étard[2]). Man behandelt die homologen Benzole in 10prozentiger Schwefelkohlenstofflösung unter guter Kühlung mit **Chromylchlorid,** von dem zwei Moleküle, ebenfals in Schwefelkohlenstoff gelöst, zur Anwendung kommen. Die ausgeschiedene braune Doppelverbindung wird abgesogen, durch Wasser zerlegt und die Lösung nach Einleiten von schwefliger Säure mit Äther ausgeschüttelt, in den der gebildete Aldehyd übergeht. Die Reaktion ist oft heftig und zuweilen nicht ungefährlich; sie verläuft nach dem Schema:

$$R \cdot CH_3 + 2\,CrO_2Cl_2 = R \cdot CH \begin{matrix} \swarrow O = CrCl_2(OH) \\ \nwarrow O = CrCl_2(OH) \end{matrix}$$

$$3\,R \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2 + 3\,H_2O = 3\,R \cdot CHO + 2\,CrO_3 + 2\,Cr_2O_3 + 12\,HCl.$$

Die Ausbeuten sind in manchen Fällen ganz gut.

Toluol liefert *Benzaldehyd*, die Xylole die drei *Methylbenzaldehyde*, Äthylbenzol *Phenylacetaldehyd* neben *Acetophenon* (Étard). p-Nitrotoluol gibt in fast theoretischer Ausbeute *p-Nitrobenzaldehyd*, o-Nitrotoluol wenig *o-Nitroaldehyd*[3]). Kampfen liefert zwar auch einen Aldehyd, doch entsteht dieser aus einem intermediär gebildeten Glykol (vgl. Addition von 2 OH-Gruppen).

Zur Darstellung von Chromylchlorid erhitzt man ein vorher geschmolzenes Gemenge von 10 T. NaCl + 12 T. $K_2Cr_2O_7$ mit 30 T. schwach rauchender Schwefelsäure in einer Retorte, fängt das übergehende Oxychlorid in gut gekühlter Vorlage auf und rektifiziert es im trockenen Kohlensäurestrom.

Sehr gut scheint in vielen Fällen die Oxydation mit **Braunstein und Schwefelsäure** zu verlaufen, ein Verfahren, das von der Soc. chim. des Usines du Rhône beschrieben wurde[4]).

Man behandelt z. B. 300 T. Toluol mit 700 Schwefelsäure (65 %) und 90 T. Braunstein bei 40°. Xylol liefert leichter, schon bei 25° *Tolylaldehyd* o-Nitrotoluol wenig *o-Nitrobenzaldehyd*. Leicht wird p-Kresolmethyläther zu *Anisaldehyd* oxydiert schon bei 20°. Man zieht schließlich mit Benzin aus und schüttelt den Aldehyd mit Bisulfit aus. (D.R.P. 107722 [1899]).

Verdünnt man die konz. Schwefelsäure mit Eisessig statt mit Wasser, so erhält man als Hauptprodukte *Diphenylmethanderivate*, was den Mechanismus dieser Reaktion klarlegt[5]):

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_5CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O.$$

[1]) de Forcrand, Bl. 41, 240 (1884); B. 17, Ref. 168 (1884).
[2]) Étard, C. r. 84. 127 (1877); 86, 989 (1878); 90. 534 (1880); B. 10, 236, 469, 736, 1172 (1877); 12, 373 (1879); 13, 930 (1880); 14. 848 (1881).
[3]) V. v. Richter, B. 19, 1061 (1886).
[4]) D.R.P. 101221 (1898). [5]) Weiler, B. 33, 464 (1900).

Sulfosäuren von Benzolhomologen lassen sich nach diesem Verfahren bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure in *Aldehydsulfosäuren* überführen [1].

Das Verfahren, das in manchen wichtigen Fällen technisch nicht rentabel ist, wird lohnend beim Arbeiten unter Druck oberhalb 100^0 [2].

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. Man erhitzt z. B. 100 g o-Nitrotoluol mit 1000 g H_2SO_4 (30—40 Bé) und 200 g fein gepulvertem Braunstein im verbleiten Druckkessel 2—3 Stunden auf 140—165° (nicht über 10 Atm.), läßt dann absitzen, hebt das Öl ab, wäscht es mit Soda und schüttelt mit Bisulfit aus.

Das Hauptprodukt ist *o-Nitrobenzaldehyd*, während Schwefelsäure höherer Konzentration vorwiegend die o-Nitrobenzoësäure liefert.

Auch **Manganisalze** scheinen technisch als Oxydationsmittel gut brauchbar zu sein. Sie werden elektrolytisch erzeugt und dann nach Verbrauch des Sauerstoffs wieder regeneriert.

Darstellung von Benzaldehyd. 47,5 kg Manganoammonsulfat der Formel $MnSO_4$, $\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$, werden mit 45 kg Wasser und 79 kg Schwefelsäure (98 %) im verbleiten Gefäß innerhalb 6000 Ampèrestunden durch den Strom zu Ammonmanganalaun oxydiert, das sich als Salz von dunkelroter Farbe ausscheidet. Man verrührt es mit 4 kg Toluol und setzt bei 50° in 2—3 Stunden 8 kg Wasser zu. Aus dem erhaltenen Öl werden 0,6 kg Toluol und 3—7 kg *Benzaldehyd* erhalten. Ähnlich die Homologen [3].

Noch geeigneter zu sein scheint das **Mangandioxydsulfat** $Mn(SO_4)_2$, das ebenfalls elektrolytisch erzeugt wird und schon bei Temperaturen energisch wirkt, wo Braunstein und Schwefelsäure noch ganz ohne Wirkung ist. Auch sind die Ausbeuten an Aldehyden erheblich größer.

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd mittels Mangandioxydsulfat. 600 T. $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ in 2900 T. Schwefelsäure (45 Bé.) werden mit Bleianode und Diaphragma bei 50—60° elektrolytisch oxydiert (Stromdichte 5—16 Amp. pro 1 qdm), bis die zuerst rote Lösung ($Mn_2(SO_4)_3$) tief braun wird und Sauerstoffentwicklung beginnt (B. A. S. F., D. R. P. 163813 [1905]). Diese Lösung, die etwa 12—15 % Dioxydsulfat enthält, läßt man während 4—5 Stunden in 500 T. o-Nitrotoluol bei 50—60° einfließen, erhitzt bis 110° und hebt nach eingetretener Entfärbung das Öl ab, aus dem Nitrotoluol und *o-Nitrobenzaldehyd* mit Wasserdampf abgeblasen wird. Die Manganlösung wird wieder elektrolytisch oxydiert. Man erhält doppelt soviel o-Nitrobenzaldehyd als mit Braunstein und Schwefelsäure.

Aus Toluol entsteht nur *Benzaldehyd*, keine Benzoësäure, neben einer geringen Menge Harz; auch Benzylalkohol und Benzylchlorid geben den Aldehyd [4].

Nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik soll auch **Nickeldioxyd**, ev. bei Gegenwart von Hypochlorit, als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation von Benzolhomologen verwendbar sein (D.R.P. 127 388 [1901]).

Cerdioxyd wirkt in schwefelsaurer Lösung gleichfalls stark oxydierend. Toluol liefert damit in 60 prozentiger Schwefelsäure bei 60—90° *Benzaldehyd*; die Masse wird zum Schluß breiig-weiß von Cerosulfat. Analog geben 40 g o-Chlortoluol 26—27 g *o-Chlorbenzaldehyd*. Bei o- und p-Nitrotoluol entsteht mehr Säure als Aldehyd (Höchst. Farbw. D.R.P. 158606 [1905], 174238 [1906]).

Ein Oxydationsmittel, das Methylbenzole nur bis zu den Aldehyden oxydiert, besteht in der Einwirkung von **Chromsäure auf diese bei Gegenwart von Acetanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.** Die Oxydation geht hier nicht weiter, weil in den entstehenden Diacetaten der Aldehyde der Komplex $-CH\langle{}^{O-}_{O-}$ nicht mehr die von Oxydationsmitteln angreifbare Gruppe

[1]) Chem. Fabrik Sandoz, D.R.P. 154528 (1904). [2]) B.A.S.F., D.R.P. 179589 (1906).
[3]) Lang, D.R.P. 189178 (1907). [4]) B. A. S. F., D.R.P. 175295 (1906).

—C:O enthält. Man löst die Substanz in einem Gemisch von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure und oxydiert unter heftigem Turbinieren bei niederer Temperatur durch überschüssige Chromsäure. Ausgeschiedenes Chromsulfat bringt man mit Eisessig in Lösung. Die entstandenen Acetate werden durch Kochen mit verdünnten Säuren verseift. So lassen sich oxydieren o- und p-Nitrotoluol, p-Kresylacetat zu den entsprechenden Aldehyden, o-m-p-Xylol zu den *Dialdehyden*, die auf diese Weise gut darstellbar sind[1]).

Darstellung von o- und m-Phtalaldehyd. Man trägt z. B. in eine Mischung von 100,0 Acetanhydrid 15,0 konz. Schwefelsäure und 40,0 Eisessig 2,5 T. m-Xylol ein und gibt nach und nach 10 T. Chromsäure bei 0—10° hinzu. Man gießt dann nach einiger Zeit in Eiswasser, wenn eine Probe damit zum festen *Isophtalaldehydacetat* erstarrt, das mit der vierfachen Menge sehr verdünnter Salzsäure verseift wird. Der aus o-Xylol entstehende *o-Phtalaldehyd* wird im Dampfstrom übergetrieben.

In kleineren Mengen entstehen Aldehyde aus Benzolhomologen bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat, neben Dibenzylderivaten (vgl. XIV [S. 65] Verknüpfung von Kohlenstoffatomen). Toluol gibt *Benzaldehyd*, Methylbenzol *Phenylacetaldehyd*[2]).

Ein für sich stehendes Oxydationsmittel ist das **Äthylnitrit**, das in alkoholischer Lösung Mesitol in *p-Oxymesitylenaldehyd* $C_6H_2\overset{(6)}{(OH)}\overset{(1,5)}{(CH_3)_2}\overset{(3)}{(CHO)}$ überführt. Ausbeute 65 % der Theorie[3]). Vgl. die Wirkung des Amylnitrits bei VIII S. 30.

Darstellung von Äthylnitrit. Man gewinnt Äthylnitrit vorteilhaft, indem man 200 g $NaNO_2$ in so viel Wasser löst, daß 150 g Alkohol keine Fällung geben, und in diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure einlaufen läßt. Das Nitrit entwickelt sich in regelmäßigem Strome[3]).

Bei Benzolhomologen, welche durch irgendwelche Gruppen reaktionsfähig gemachte Seitenketten enthalten, kann die Oxydation dieser in folgender Weise erfolgen. Man verknüpft sie durch Kondensation mit Nitrosodimethylanilin und zerlegt die entstandenen *Anile* durch verd. Säuren. 2, 4-Dinitrotoluol (ebenso 2, 4, 6-Trinitrotoluol, nicht dagegen o- oder p-Nitrotoluol) wird mit Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung durch Krystallsoda kondensiert. Das dabei ausgeschiedene Kondensationsprodukt $C_6H_3(NO_2)_2CH=N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ wird unter Zusatz von Benzol mit ca. 27prozentiger Salpetersäure mehrere Stunden geschüttelt, wonach aus dem Benzol 88 % *Dinitrobenzaldehyd* auskristallisieren[4]).

III. CH_3 (Alkyl) ⟶ COOH.

1. Oxydation von aliphatisch gebundenem Methyl (S. 9);
2. „ einer Seitenkette in Benzolhomologen (S. 9);
3. „ mehrerer Seitenketten in Benzolhomologen (S. 12);
4. „ von Methylgruppen in Phenolen (S. 13);
5. „ „ „ „ heterozyklischen Verbindungen und Polyheteroringen (S. 14);
6. „ von Methylgruppen in phosphorhaltigen Verbindungen (S. 15).

[1]) Thiele und Winter, A. 311, 353 (1900). Bayer & Co., D.R.P. 121788 (1901).
[2]) Wolffenstein und Moritz, B. 32, 432 (1899).
[3]) Thiele, Eichwede, A. 311, 366 (1900). [4]) Sachs u. Kempf, B. 35, 1224 (1902).

1. Oxydation von aliphatisch gebundenen Methylgruppen.

Die glatte Oxydation des Methyls zum Karboxyl ist in der aliphatischen Reihe selten beobachtet. Normalbuttersäure liefert beim Erhitzen mit **starker Salpetersäure** *Bernsteinsäure*[1]), die auch aus vielen anderen aliphatischen Substanzen bei der Oxydation entsteht, besonders der Fette und Wachsarten. Isovaleriansäure liefert nach 14 tägigem Kochen mit konz. Salpetersäure als Hauptprodukt *Methyläpfelsäure*[2])

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Befindet sich ein Karbonyl dem Methyl benachbart, so gelingt die Oxydation des letzteren durch **verdünnte Permanganatlösung** bei niederer Temperatur nach der Methode von Glücksmann. Man tröpfelt z. B. eine Lösung von 32 g Permanganat und 12 g Kali in 1 l Wasser unter Eiskühlung auf 12 g in Wasser zerteiltes Acetophenon. Die der entstehenden *Benzoylameisensäure* beigemengte Benzoësäure wird durch Schwefelkohlenstoff entfernt, in dem die Ketonsäure unlöslich ist. Ausbeute 3,4 g davon. Pinakolin geht so in *Trimethylbrenztraubensäure* über $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_3C\cdot CO\cdot COOH$[3]). Die Reaktion ist in verschiedenen Körperklassen durchführbar: Von alizyklischen Verbindungen gibt z. B. die Pinonsäure fast quantitativ *Pinoylameisensäure*[4]) und es entsteht diese letztere daher auch bei der Oxydation des Pinens durch Permanganat neben der ersteren und anderen Säuren[5]).

$$COOH\cdot CH_2\cdot CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH\cdot CO\cdot CH_3 \dashrightarrow COOH\cdot CH_2\cdot CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\C(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH\cdot CO\cdot COOH.$$

Auch bei ungesättigten Methylketonen gelingt die Oxydation, besonders wenn man durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur möglichst niedrig hält. Bei der so durch Oxydation von Acetylcumaron entstehenden *Cumarylglyoxylsäure* $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}\!\!>\!\!C\cdot CO\cdot COOH$ erfolgt die Trennung von nebenher entstandener Cumarilsäure durch Wasser, worin die Ketosäure leicht löslich ist[6]).

Eigenschaften und Wirkung des Permanganats. Kaliumpermanganat löst sich in 16 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Die Umsetzung mit oxydablen Verbindungen erfolgt in saurer Lösung nach $2\,KMnO_4$ *(315,6)* + $3\,H_2SO_4$ *(294)* = K_2SO_4 *(179)* + $2\,MnSO_4$ *(301,6)* + $3\,H_2O$ *(54)* + $5\,O$ *(80); eine Lösung von 3,16 g im Liter entspricht daher 0,8 g wirksamem Sauerstoff. In alkalischer Lösung erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:* $2\,KMnO_4$ *(315,6)* + H_2O *(18)* = $2\,KOH$ *(112)* + $2\,MnO_2$ *(173,6)* + $3\,O$ *(48). Einer Lösung von 3,16 g im Liter entspricht also 0,48 g wirksamer Sauerstoff. Ist neutrale Lösung erforderlich, so kann das durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat erreicht werden. Kaliumpermanganat ist auch in Aceton und in flüssigem Ammoniak löslich.*

2. Oxydation einer Seitenkette in Benzolhomologen.

Die Oxydation einer Methylgruppe erfolgt hier leicht durch Kochen mit **verdünnter Salpetersäure** (1 Vol. konz. Säure [sp. G. 1,4) und 2—3 Vol. Wasser); etwaige Nitrosäuren usw. entfernt man durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure.

[1]) Dessaignes, A. 74, 361 (1850). [2]) Bredt, B. 14, 1782 (1881).
[3]) Glücksmann, M. 11, 248 (1890); 10, 664 (1889).
[4]) Ertschikowsky, B. 32, 2079 Anm. (1899).
[5]) Baeyer, B. 29, 1912 (1896). [6]) Stoermer und Calov, A. 312, 332 (1900).

Wirkungswert der Salpetersäure. *100 ccm konzentrierte Salpetersäure (1,4) enthalten 91,4 g HNO_3, 100 g davon 65,3 g HNO_3. 100 ccm einer verdünnten Säure, aus 1 Vol. konzentrierter Säure (1,4) und 3 Vol. Wasser, vom spezifischen Gewicht 1,16, enthalten 30,5 g HNO_3 und geben 11,5 g Sauerstoff, die Gleichung $2\,HNO_3$ (126) = $2\,NO + H_2O + 3\,O$ (48) vorausgesetzt; ebenso geben 100 ccm verdünnter Säure, aus 1 Vol. konzentrierter Säure und 3 Vol. Wasser 8,7 g Sauerstoff (= 22,9 g HNO_3, spez. Gew. 1,12, 20%ig). 100 g einer 10%igen Säure entsprechen 3,8 g Sauerstoff.*

Von den drei Xylolen werden o- und p-Xylol durch noch etwas verdünntere Säure zu den *Toluylsäuren* oxydiert, während m-Xylol erst durch stärkere Säure (2 Vol. konz. Säure und 3 Vol. Wasser) angreifbar ist, dann aber ebenfalls leicht in *m-Toluylsäure* übergeführt werden kann [1]. Aus Mesitylen erhält man leicht *Mesitylensäure* $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot COOH$ neben etwas *Methylisopthalsäure* [2]. Isodurol liefert nebeneinander die drei möglichen *Isodurylsäuren* [3], am sichersten, wenn man den Kohlenwasserstoff (1 g) mit 2,5 ccm Salpetersäure (1,4) und 50 g Wasser 15—20 Stunden im Rohr erst auf 115° und dann 8 Stunden auf 130° erhitzt. Andere Oxydationsmittel, wie verd. Permanganatlösung geben wesentlich zweibasische Säuren [4].

Weniger gut wirkt als Oxydationsmittel **Ferrizyankalium,** das die Nitrotoluole ziemlich gut in *Nitrobenzoësäuren* überführt [5]. Das für die Aldehydgewinnung verwandte **Mangandioxydsulfat** liefert beim Erhitzen auf dem Dampfbade aus Toluol nahezu quantitativ *Benzoësäure* (B. A. S. F., D.R.P. 175 295 [1906]).

Bei verschieden langen Seitenketten bleibt bald die eine, bald die andere intakt. Cymol gibt mit verd. Salpetersäure *Toluylsäure* [6], danach Terephtalsäure, intermediär entsteht *p-Tolylmethylketon* [7]. Durch alkalische Oxydationsmittel, wie Permanganat, wird erst die Methylgruppe angegriffen, indem sich die *Oxyisopropyl-Benzoësäure* bildet [8]. In derselben Weise wird Cymol beim Durchgang durch den tierischen Organismus oxydiert, nämlich zu *Cuminsäure* [9], ferner ebenso beim Schütteln mit Natronlauge und Luft [10]. Auch m-Cymol gibt mit dreiprozentiger Permanganatlösung ebenso *m-Oxypropyl-Benzoësäure* beim Schütteln in der Kälte; mit verd. Salpetersäure liefert es normal m-Toluylsäure [11]. m- und p-Tertiärbutyltoluol dagegen gehen durch verd. Salpetersäure ausnahmsweise in *t-Butylbenzoësäuren* über [12].

Auch halogenierte Kohlenwasserstoffe werden beim anhaltenden Kochen durch verdünnte Salpetersäure oxydiert; so liefert Brom-o-xylol $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{Br}$ *Brom-o-toluylsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{COOH} \cdot \overset{(4)}{Br}$ [13]. Die Einführung von Halogen an bestimmte Stellen des Benzolkerns kann indessen veranlassen, daß die Oxydation der aliphatischen Seitenkette durch Salpetersäure nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, daß also hier die längere Seitenkette durch die Nachbarschaft des Halogens geschützt wird. So liefert das Chlorcymol (I) aus Thymol *3-Chlorcuminsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{COOH} \cdot \overset{(3)}{Cl} \cdot \overset{(4)}{C_3H_7}$ (II) [14] und

---

[1]) Reuter, B. 17, 2028 (1884); Brückner, B. 9, 405 (1876).
[2]) Fittig, A. 141, 144 (1867). [3]) Jacobsen, B. 15, 1855 (1882).
[4]) Jannasch und Weiler, B. 27, 3441 (1894). [5]) Noyes, B. 16, 52 (1883).
[6]) Noad, A. 63, 289 (1847). [7]) Widman und Bladin, B. 19, 583 (1886).
[8]) Dieselben, B. 19, 584. [9]) Jacobsen, B. 12, 1512 (1879).
[10]) Nencki, B. 14, 1144 (1881). [11]) Wallach, A. 275, 159 (1893).
[12]) Kelbe und Pfeiffer B. 19, 1723 (1886). [13]) Jacobsen, B. 17, 2375 (1884).
[14]) v. Gerichten, B. 11, 364 (1878).

das Dibromcymol (III) wird durch verd. Salpetersäure schon nicht mehr angegriffen, erst Chromsäure in Eisessig oxydiert es zur *Dibromcuminsäure* (IV):

I (C_3H_7, Cl, CH_3) ⟶ II (C_3H_7, Cl, COOH); III (C_3H_7, Br, Br, CH_3) ⟶ IV (C_3H_7, Br, Br, COOH)

Stärkere Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure und 1,5 Vol. Wasser) bildet allerdings neben Dibromterephtalsäure auch die Monokarbonsäure [1]. Tetrachlor-m-isocymol wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chromsäuremischung oder Permanganat angegriffen, nur Chromsäure in Eisessig wirkt ein, verbrennt aber vollständig [2].

Im übrigen werden die homologen Halogenbenzole durch die verschiedenen Oxydationsmittel zu Karbonsäuren oxydiert. o-Chlortoluol liefert beim Kochen mit verd. Permanganatlösung *o-Chlorbenzoësäure* [3]. m-Chlortoluol wird durch Chromsäure in *m-Chlorbenzoësäure* übergeführt [4]; doch werden hierdurch die o-Derivate, wie o-Bromtoluol, vollständig verbrannt, gerade so wie die o-Dialkylbenzole. Auch gegenüber der Chromsäure, die sonst leicht zweibasische Säuren bildet, scheint eine Schutzwirkung des Halogens vorhanden zu sein; denn das Chlor-m-xylol $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(3)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{Cl}$ wird durch Chromsäuregemisch nur bis zur *Chlor-m-toluylsäure* oxydiert und das Dibrom-p-xylol $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{CH_3} \cdot \overset{(3)}{Br} \cdot \overset{(6)}{Br}$ (I) durch Chromsäure in Eisessig zur *Dibrom-p-toluylsäure* (II) [5]

I (CH_3, Br, Br, CH_3) ⟶ II (COOH, Br, Br, CH_3)

Die Nitrokohlenwasserstoffe werden am besten durch Kochen mit **verdünnter Kaliumpermanganatlösung** (2,5 prozentig) oxydiert, und zwar nimmt man 2,5 Mol. auf 1 Mol. Nitrotoluol, dessen o- und p-Verbindung so glatt in die entsprechende *Nitrobenzoësäure* übergeht [6]. Vorteilhaft ist auch Chromsäuregemisch, wodurch Nitrotoluol und s-Dinitrotoluol leicht in die nitrierten Benzoësäuren übergeführt werden [7]. Trinitrotoluol wird glatt nur durch Chromsäure und konz. Schwefelsäure bei 40—50° zur *Trinitrobenzoësäure* oxydiert, mit Chromsäure-Eisessig tritt keine Reaktion ein, während Salpeterschwefelsäure erst bei 150—200° einwirkt (Grießheim-Elektron, D.R.P. 127 325 [1901]). Auch durch starke Salpetersäure kann die Oxydation bewirkt werden, so ist das o-Chlor-o-Nitrotoluol durch die üblichen Methoden nicht oxydierbar, wohl aber durch 60stündiges Erhitzen mit 3 T. Salpetersäure (1,37 sp. G.) [8].

[1] Claus und Wimmel B. 13, 903 (1880).
[2] Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1724 (1886).
[3] Emmerling, B. 8, 880 (1875). [4] Wroblewsky, A. 168, 200 (1873).
[5] Jacobsen, B. 18, 1761 (1885).
[6] Widnmann, B. 8, 392 (1875); Michael, Norton, B. 10, 580 (1877).
[7] Skraup und Schlosser, M. 2, 519 (1881); Städel, B. 14, 902 (1881).
[8] V. Meyer, B. 28, 183 (1895).

Die homologen Amine der Benzolreihe können erst nach Acetylierung usw. oxydiert werden. p-Acettoluidid liefert beim Erhitzen mit ziemlich konz. Permanganatlösung *p-Acetaminobenzoësäure*, eine erhebliche Menge aber wird verbrannt [1]). Während in alkalischer, mineral- und essigsaurer Lösung die Ausbeuten an Acetaminosäure gering sind, sollen sie in neutraler Lösung, die durch Zusatz von Magnesiumsulfat erreicht wird, auf 75—85 % steigen.

Darstellung von Acetanthranilsäure und Acetphenylglyzin-o-Karbonsäure. 5 T. Acet-o-toluidid, 10,3 T. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 600 T. Wasser bei 75—80° mit 14,6 festem Permanganat behandelt und etwa 1½ Stunden auf 85° erwärmt, liefern nach dem Filtrieren und Ansäuern *Acetanthranilsäure* (B. A. S. F., D. R. P. 94629 [1897]), Acet-o-tolylglyzin gibt *Acetphenylglyzin-o-karbonsäure*, wenn man ersteres in der zehnfachen Menge Wasser mit der doppelten Menge festen Permanganats bei 80° oxydiert: die nicht acetylierte Säure ist nicht oxydabel (Bayer & Co., D.R.P. 102893 [1899]).

Ausgezeichnet lassen sich die Nitrosoverbindungen der sekundären Amine in alkalischer Lösung durch Permangenat oxydieren, wonach die Nitrosogruppe, ohne verändert zu sein, abgespalten werden kann. Man oxydiert z. B. Nitrosomethyl-o-toluidin $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N(NO)CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ nach Zusatz von Kristallsoda mit gepulvertem Permanganat, bis die Nitrosoverbindung fast völlig verschwunden ist, filtriert, und erhält durch Fällen mit verdünnter Salzsäure *Nitrosomethylanthranilsäure* $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N(NO)CH_3 \\ COOH \end{matrix} \right.$. Ebenso glatt vollzieht sich die Oxydation in der m-Reihe. Die Wiederabspaltung der NO-gruppe kann durch Erhitzen mit Säuren oder durch Einleiten von schwefliger Säure bewirkt werden [2]).

Die Sulfosäuren der Benzolhomologen werden, wie die p-Toluolsulfosäure, am besten durch Bichromat und Schwefelsäure oxydiert zu *Sulfobenzoësäuren*, ebenso auch die Sulfamide; für die o-Reihe empfiehlt sich alkalische Manganat- oder Permanganatlösung, wodurch o-Toluolsulfamid in *Sulfamidbenzoësäure* übergeführt wird. Ebenso leicht ist Toluoldisulfamid in o-p-Disulfamidbenzoësäure durch Manganat überführbar [3]). Die Nitrotoluolsulfosäure $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{NO_2} \cdot \overset{(4)}{SO_3H}$ läßt sich in schwefelsaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat auf dem Wasserbade in die zugehörige *Nitrosulfobenzoësäure* überführen [4]).

3. Oxydation mehrerer Seitenketten in Benzolhomologen.

Zwei Alkyle werden leicht durch Chromsäuregemisch bis zum Carboxyl aboxydiert. So gehen m- und p-Xylol leicht in die *Phtalsäuren* über, die auch durch Permanganat erhalten werden können [5]). o-Xylol dagegen wird durch Chromsäure verbrannt, während es beim Schütteln mit einer kochenden Permanganatlösung zu *o-Phtalsäure* oxydiert wird [6]). Die durch Chromsäure nicht weiter oxydierbaren halogenierten Monokarbonsäuren lassen sich durch Permanganat in alkalischer Lösung zu zweibasischen Säuren oxydieren. Dibrom-p-toluylsäure liefert so *Dibromterephtalsäure* [7]). Auch durch Erhitzen mit ver-

[1]) A. W. Hofmann, B. 9, 1302 (1876).
[2]) Vorländer, B. 34, 1642 (1901); Vorländer und v. Schilling, D. R. P. 121287 (1901).
[3]) Fahlberg und List, B. 21, 243 (1888). [4]) Beck, D.R.P. 80165 (1895).
[5]) Claus und Burstert, B. 19, 3084 (1886).
[6]) Claus und Pieszeck, B. 19, 3083 (1886). [7]) Schultz, B. 18, 1762 (1885).

dünnter Salpetersäure im Rohr auf 170—200° kann man Seitenketten, besonders auch verzweigte, zu Karboxylen aboxydieren. Die t-Butylbenzoësäuren gehen so in die Phtalsäuren über [1]. Die Dinitroxylole können nur durch Erhitzen mit der 20 fachen Menge Salpetersäure (sp. Gew. 1·5) auf 140—170° während 10 Stunden in die *Dinitrophtalsäuren* übergeführt werden [2].

Öfter verläuft die Oxydation leichter und rascher, wenn man die Methylverbindungen erst in den zugehörigen Alkohol oder einen Ester davon verwandelt und diesen dann erst oxydiert. So kann man p-Xylol erst durch Brom in Xylylenbromid und dies durch alkoholisches Kaliumacetat in das Xylylendiacetat verwandeln, das dann durch alkalische 10 %ige Permanganatlösung sehr rasch zur *Terephtalsäure* oxydiert wird [3].

Hochhalogenierte Kohlenwasserstoffe, die wegen der Schutzwirkung der Halogenatome durch die üblichen Oxydationsmittel nicht angegriffen werden, kann man durch die kombinierte Wirkung von Salpetersäure und Permanganat in Säuren überführen. Tetrabrom-p-xylol (3 g) werden mit 2 g Permanganat und 30 ccm Sapetersäure (1.15—1.20) 6—8 Stunden auf genau 180° erhitzt, wonach die *Tetrabromterephtalsäure* direkt in Nadeln auskristallisiert. Ebenso lassen sich Tetrachlor-p-xylol und -m-xylol oxydieren [4].

Bei den höheren Kohlenwasserstoffen wird schließlich durch alkalisches Permanganat die Oxydation aller Seitenketten bewirkt. Penta- und Hexamethylbenzol liefern *Benzolpenta-* und *-hexakarbonsäure* [5].

4. Oxydation von Methylgruppen in Phenolen.

Eine direkte Oxydation der homologen Phenole zu Oxysäuren ist ohne Zertrümmerung des Benzolkerns meist nicht möglich. Nur durch **Schmelzen mit Kali** gelingt eine direkte Überführung z. B. der Kresole in *Oxybenzoësäuren*, wobei indessen die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen [6]. Dagegen ist die Methode für Konstitutionsbestimmungen von großem Werte. Man erhitzt mit der 3—4 fachen Menge Kalihydrat etwas über die zur Darstellung des Phenols aus der Sulfosäure erforderliche Temperatur hinaus, auf etwa 200—250°, bis die Masse des zuerst abgeschiedenen Phenolalkalis sich stark verringert, was öfters erst nach zwei bis 3 Stunden eintritt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, extrahiert mit Äther und schüttelt mit Soda die Säure aus. As. m-Xylenol (I) gibt in reichlicher Menge einheitliche *p-Homosalizylsäure* (II) neben etwas *Oxyisophtalsäure*, p-Xylenol (III) einheitliche *m-Homosalizylsäure* (IV) neben *Oxyterephtalsäure* [7].

I CH_3, CH_3, OH → II CH_3, COOH, OH , III CH_3, CH_3, OH → IV CH_3, COOH, OH

[1]) Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1723 (1886).
[2]) Häussermann und Martz, B. 26, 2982 (1893).
[3]) Baeyer, A. 245, 139 (1888). [4]) Rupp, B. 29, 1625 (1896).
[5]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] 1, 473 (1884).
[6]) Barth, A. 154, 360 (1870). [7]) Jacobsen, Ber. 11, 376, 570 (1878).

Mesitylensulfosäure liefert *Oxymesitylensäure* $C_6H_2 \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}OOH \cdot \overset{4}{O}H$, Thymol (I) ebenso in reichlicher Menge *m-Homosalizylsäure* (II), Karvakrol (III) *o-Oxykuminsäure* (IV)[1].

I CH_3 C_3H_7 OH → II CH_3 COOH OH, III C_3H_7 CH_3 OH → IV C_3H_7 COOH OH

Es ergibt sich also als Regel bei der Kalischmelze, daß die dem Hydroxyl zunächst befindliche Seitenkette zuerst in Karboxyl übergeht, während nach Barth (B. 11, 1572 [1878]) sich aus Thymol *Thymooxykuminsäure* bilden soll $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}OOH \cdot \overset{(4)}{C_3H_7} \cdot \overset{(3)}{O}H$.

Durch Zusatz von gewissen Oxyden wie Braunstein, Kupferoxyd, Eisenoxyd zu der Schmelze sollen sich die Ausbeuten noch erheblich verbessern lassen. So gibt o-Kresol durch Zusatz von Kupferoxyd die entsprechende Menge *Salizylsäure*, p-Kresol *p-Oxybenzoësäure*[2].

Die Äther und Ester der Phenole lassen sich dagegen direkt wie die Benzolhomologen durch Permanganat zu den entsprechenden Benzoësäuren oxydieren, so m-Kresolmethyläther zu *m-Methoxybenzoësäure*[3]. p-Kresolschwefelsäure liefert direkt reine *p-Oxybenzoësäure* in theoretischer Ausbeute[4].

5. Oxydation von Methylgruppen in heterozyklischen Verbindungen.

Die Oxydation der Pyridinhomologen zu Karbonsäuren erfolgt am besten durch Kochen mit Permanganat. Auf 50 g α-Pikolin verwendet man 180 g Kaliumpermanganat in $4^1/_2$ l siedendem Wasser; das Filtrat von dem mehrfach ausgekochten Braunstein engt man auf 50 ccm ein, neutralisiert genau mit Schwefelsäure, filtriert vom Kaliumsulfat ab und dunstet zum Sirup ein. Die beim Abkühlen sich ausscheidende Krystallmasse zieht man wiederholt mit absolutem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung, aus der pikolinsaures Kalium mit etwas Kaliumkarbonat ausfällt. Man löst in Wasser von 70° und fällt durch eine konzentrierte Kupferacetatlösung *pikolinsaures Kupfer*, das durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zerlegt wird[5]. Aus dem Filtrat vom pikolinsauren Kupfer fällt beim Kochen mit etwas Essigsäure und Kupferacetat *nikotinsaures* Kupfer. Vereinfacht wird die Methode, wenn man aus der vom Braunstein abfiltrierten, stark eingeengten Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch eine konzentrierte Kupfersulfatlösung direkt das pikolinsaure Kupfer $C_5H_4N \cdot CH_3 \rightarrow C_5H_4N \cdot COOH$ ausfällt[6].

Die Dikarbonsäuren gewinnt man ebenso nach der obigen Weidelschen Methode[7].

Die Alkylchinoline $C_9H_6N(Alk)$ werden nur glatt durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Chinolinkarbonsäuren oxydiert; durch Permanganat wird meist der Benzolring aboxydiert, so daß Pyridinkarbonsäuren entstehen[8].

---

[1]) Jacobsen, Ber. 11, 1058, 2052 (1878).
[2]) Friedländer und Löw-Beer, D. R. P. 170230 (1906).
[3]) Oppenheim und Pfaff, B. 8, 887 (1875).
[4]) Königs und Heymann, B. 19, 704 (1886).
[5]) Weidel, B. 12, 1992 (1879); H. Meyer, M. 23, 438 Anm. (1902).
[6]) Camps, Ar. 240, 345 (1902).
[7]) Weidel und Herzig, M. 1, 4 (1880).
[8]) v. Miller und Döbner, B. 16, 2472 (1883).

Darstellung von Chinaldinsäure. 10 g Chinaldin, $C_9H_6N(CH_3)$ in Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, werden mit der doppelten bis dreifachen Menge Chromtrioxyd und der vierfachen Mengen konz. Schwefelsäure sowie der zehnfachen Menge Wasser im Wasserbade erhitzt, bis die Lösung (nach 4—5 Tagen) rein grün ist. Man fällt das Chrom durch Ammoniak und aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch Barythydrat, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure. Die eingedampfte Lösung des Baryumsalzes zerlegt man durch Schwefelsäure und gewinnt nach dem weiteren Einengen des Filtrats die *Chinaldinsäure* $C_9H_6N \cdot COOH$ (2,5 g). 3 g β-Methylchinolin liefern 1 g *β-Chinolinkarbonsäure* [1]).

Von zwei Methylen im Pyridinring wird das in γ-Stellung zuerst angegriffen, dann das in β-, zuletzt das in α-Stellung. Von zwei Methylen in verschiedenen Ringen wird das Bz-Methyl immer zuerst, das Py-Methyl erst dann oxydiert [2]). Weitere Gesetzmäßigkeiten bei Anwesenheit längerer Ketten s. ebenda. Für Dimethylchinoline verwendet man die auf ein Methyl berechnete Menge Chromsäure [3]).

Die verschiedenen Phenylmethylpyrazole $C_3H_2N_2(C_6H_5)CH_3$ werden am besten durch alkalisches Permanganat zu Pyrazolkarbonsäuren $C_3H_2N_2(C_6H_5) \cdot COOH$ oxydiert. So liefert 1-Phenyl-3-Methylpyrazol die *1-Phenylpyrazol-3-karbonsäure* [4]). Die Tolylmethylchlorpyrazole werden nur durch Chromsäuremischung angegriffen; von den vorhandenen beiden Methylen wird nur das des Benzolkerns oxydiert, so daß (bei einem großen Überschuß von Chromsäure) *1-Karbonsäurephenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* entsteht [5]). Die Oxydation des 1-Phenyl-3-4-dimethyl-chlorpyrazols durch Chromsäure in Schwefelsäurelösung ergibt die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-karbonsäure* [6]).

Bei den gegen Oxydationsmittel sehr beständigen Triazolringen können Methylgruppen ebenfalls durch alkalisches Permanganat zu Karboxylen aboxydiert werden. Methyl-n-phenylosotriazol $C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:\dot{C}\cdot CH_3\end{matrix}\right.$ liefert *n-Phenylosotriazol-karbonsäure* $C_6H_5\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:\dot{C}\cdot COOH\end{matrix}\right.$ [7]). Bei den alkylierten Chinazolinen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:N\\N:\dot{C}(Alk)\end{matrix}\right.$ gelingt die Oxydation einigermaßen gut nur durch Chromsäuregemisch [8]). Im Dimethylfurazan $\left.\begin{matrix}CH_3\cdot C:N\\CH_3\cdot \dot{C}:N\end{matrix}\right\rangle O$ können beide Methyle nacheinander in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat oxydiert werden [9]). In schwefelhaltigen Ringen, wie dem β-Thiotolen $CH_3 \cdot C_4H_3S$, gelingt die Oxydation wiederum durch Alkali und Permanganat [10]).

6. Oxydation von Methylgruppen in phosphorhaltigen Verbindungen.

Vgl. Näheres in der Gruppe XXIV: Oxydation von Phosphor-, Arsen- usw. -verbindungen.

---

[1]) v. Miller und Döbner, B. 18, 1644 (1885). [2]) v. Miller, B. 23, 2254 (1890).
[3]) Rohde, 22, 267 (1889). [4]) Claisen und Roosen, A. 278, 277 (1894).
[5]) Michaelis und Sudendorf, B. 33, 2618 (1900).
[6]) Michaelis, Voß und Greiß, B. 34, 1303 (1901).
[7]) v. Pechmann, B. 21, 2761 (1888). [8]) Bischler und Barad, B. 25, 3092 (1892).
[9]) Wolff, B. 28, 69 (1895). [10]) Damsky, B. 19, 3284 (1886).

IV. $CH_2OH \longrightarrow CHO$.

Die Gruppe umfaßt folgende Untergruppen:

1. Oxydation einwertiger aliphatischer Alkohole (S. 16).
2. Oxydation primärer Amine mit der Gruppe CH_2NH_2 zu Aldehyden (S. 17).
3. Oxydation aromatischer Alkohole (S. 17).
4. Oxydation der Gruppe $-CH_2 \cdot NH-$ zu $-CH:NH-$ (S. 18).
5. Oxydation der primären Carbinolgruppe in mehrwertigen Alkoholen (S. 19).
6. Oxydation von Ketonalkoholen und Aminoketonen (S. 20).

1. Oxydation einwertiger aliphatischer Alkohole.

Es entstehen Aldehyde (vgl. Karbonylverbindungen: Aldehyde). Ihre Gewinnung gelingt nach sehr verschiedenen Methoden, am besten mit Hilfe von Bichromat und Schwefelsäure.

Darstellung von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd. Die älteste Methode dürfte die durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure sein. Beim Erhitzen von 4 T. Alkohol (von 80 %) mit 6 T. Braunstein, 6 T. Schwefelsäure und 4 T. Wasser entsteht so *Acetaldehyd*[1]. Besser gelingt das durch die noch heute übliche, auch auf die aromatische Reihe übertragbare Methode von Städeler durch Destillieren eines Gemisches von 100 T. Alkohol, 135 T. konz. Schwefelsäure, 300 T. Wasser und 100 T. Kaliumbichromat, wobei der Aldehyd übergeht, der über die Ammoniakverbindung gereinigt wird[2]. Auch die höheren Aldehyde gewinnt man so leicht, da die Chromsäure, meist nur bis zur Aldehydgruppe, nicht weiter oxydiert. In 200 g auf 90° erwärmten Isobutylalkohol gibt man tropfenweise ein Gemisch von 135 g Kaliumdichromat, 450 T. Wasser und 180 T. Schwefelsäure und leitet gleichzeitig Kohlensäure hindurch; der *Isobutyraldehyd* destilliert sofort ab[3]. Sollte die Oxydation doch zu weit gehen, so empfiehlt es sich, eine wäßrige Chromsäurelösung anzuwenden[4].

Ungesättigte Alkohole geben nur in mäßiger Ausbeute Aldehyde. Aus Allylalkohol erhält man so neben *Akroleïn* Ameisensäure[5]. Andere Oxydationsmittel liefern gar kein Akroleïn oder sehr wenig davon neben Ameisensäure, Oxalsäure, Glycerin. Der Zimmtalkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$ geht sehr leicht durch **Platinmohr bei Luftzutritt** in flachen Gefäßen in *Zimmtaldehyd* über, der als Bisulfitverbindung isolierbar ist[6].

— Unter Umständen wirkt also der Luftsauerstoff oxydierend bei Gegenwart von **Kontaktsubstanzen**, besonders bei der flammenlosen Verbrennung, ein Verfahren, das für die Darstellung des *Formaldehyds* HCOH technische Bedeutung hat. Auch hierfür wurde zuerst Platin, schwach glühend, als Kontaktsubstanz verwandt[7]. Seit Loew benutzt man Kupfer[8], das auch in der Technik neben porösen Substanzen, wie Graphit, Kohle usw. angewendet wird. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren, die mit Metallspähnen oder auch Metalloxyden beschickt sind, findet durch pyrogenetische Zersetzung, die einer Oxydation gleichkommt, ebenfalls Bildung von Aldehyden statt, und zwar oft mit so guter

[1] Liebig, A. 14, 133 (1835). [2] Staedeler, J. 1859, 329.
[3] Fossek, M. 2, 614 (1881). [4] Pfeiffer, B. 5, 699 (1872).
[5] Tollens und Rinne, A. 159, 110 (1871). [6] Strecker, A. 93, 370 (1855).
[7] A. W. Hofmann, A. 145, 357 (1868); Tollens, B. 15, 1629 (1882); 16, 917 (1883); 19, 2133 (1886).
[8] Loew, J. pr., 33, 321 (1886); Ber. 20, 144 (1887).

Ausbeute, daß sich das Verfahren zur Darstellung lohnt. Absoluter Methylalkohol liefert so beim Durchleiten durch ein mit Messingdrehspähnen gefülltes auf 650° erhitztes Glasrohr beträchtliche Mengen von *Acetaldehyd*. Nur ein geringer Teil zerfällt in Aethylen und Wasser, bz. Methan und Kohlenoxyd. Von 146 g Isobutylalkohol werden ebenso bei 660—680° 88 g zersetzt, die 67 g reinen *Isobutyraldehyd* liefern. Benzylalkohol liefert *Benzaldehyd* neben etwas Benzol [1]. Bei viel niedrigerer Temperatur (200—330°) findet diese Wasserstoffentziehung durch frisch reduzierte fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kupfer usw. statt. Da Nickel wegen der sekundären Spaltung in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zu energisch wirkt (schon bei 178°), so ist Kupfer vorzuziehen. Aethylalkohol liefert glatt *Acetaldehyd* neben etwas Acetal, aber gar kein Aethylen und Wasser. Ebenso werden Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol gespalten und gehen in Aldehyde über. Mit höheren Molekulargewicht steigt die Zersetzlichkeit der Aldehyde in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. Allylalkohol liefert zwischen 180 und 300° neben wenig *Akroleïn* über 50% *Propionaldehyd* $CH_2:CH\cdot CHO + H_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$, Benzylalkohol bei 300° *Benzaldehyd*, bei höherer Temperatur treten Nebenreaktionen ein [2].

Es mag erwähnt sein, daß primäre und auch sekundäre Alkohole durch gewisse Ketone wie Benzophenon und besonders durch Chinon bei der **Bestrahlung durch Sonnenlicht** glatt zu *Aldehyden* oxydiert werden, wenn dies auch als praktische Methode kaum von Bedeutung sein dürfte. Auch bei mehrwertigen Alkoholen findet die Oxydation statt, so daß z. B. Mannit mit ziemlich guter Ausbeute in *Mannose* übergeht, wobei das Chinon zu Chinhydron reduziert wird [3]. Vgl. in diesem Werke 1. Bd. 311 ff.

2. Oxydation primärer Amine mit der Gruppe CH_2NH_2 zu Aldehyden.

Leitet man **Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver** unter Vermeidung von Erwärmung in die wäßrige Lösung eines Amins, z. B. Aethylamin, ein, so wird er reichlich absorbiert und die tief blau gefärbte Lösung liefert nach dem Ansäuern bei der Destillation reichliche Mengen von *Acetaldehyd*: $CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2 + O_2 + Cu = CH_3\cdot CHO + NH_3 + CuO$. Methylamin ergibt *Formaldehyd*, Glykokoll *Glyoxylsäure* [4].

Behandelt man Aethylamin mit Jod und Alkali, so entsteht, offenbar unter intermediärer Bildung von *Acetaldehyd*, neben schmierigen Substanzen *Jodoform* [5].

3. Oxydation aromatischer Alkohole.

Aromatische Alkohole können nach denselben Methoden zu Aldehyden oxydiert werden, wie die aliphatischen (S. 16). In vielen Fällen geht man aber von den bequemer zugänglichen Halogenverbindungen $Ar.CH_2Cl$ aus, die [beim] Kochen mit **wäßriger Blei- oder Kupfernitratlösung zu Aldehyden [oxydiert] werden.** Hierbei findet zunächst Verseifung und dann die Oxydation [des] Alkohols durch die Nitratlösung statt. Benzylchlorid liefert so

[1] ...iew, B. 34, 3586 (1901); 35, 1053, 1055 (1902).
[2] ...tier und Senderens, C. r. 136, 738, 921, 983 (1903).
[3] ...ician und Silber B. 33, 2911 (1900); B. 34, 1530 (1901).
[4] ...be und Schönewald, B. 39, 178 (1906).
[5] ...hig, A. 230, 224 (1885).

in leidlicher Ausbeute *Benzaldehyd*, p-Xylylenchlorid $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ beim Kochen mit 1 Teil Bleinitrat und 20 Teile Wasser den *Terephtaldialdehyd* $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, der nach dem Ausfällen des Bleis durch Natriumsulfat aus dem siedend heißen Filtrat auskrystallisiert [1]).

Auch durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd lassen sich Alkohole oder Alkoholderivade zu Aldehyden oxydieren. So gibt Narkotin (oder das beim Abbau entstehende Mekonin) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht *Opiansäure*, die aus dem Filtrat sich krystallisiert ausscheidet [2]).

$$\underset{\text{Narkotin}}{(CH_3O)_2\,C_6H_2{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}O} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{(CH_3O)_2\,C_6H_2{<}{}^{COOH}_{CHO}}$$

o-Nitrobenzylacetat liefert mit **feuchtem Bleisuperoxyd** erhitzt *o-Nitrobenzaldehyd* neben Nitrobenzoësäure (D. R. P. 48722). Auch Mangandioxydsulfat oxydiert Alkohole ebenso wie die Methylverbindungen. (Vgl. $CH_3 \rightarrow CHO$.)

Die aromatischen Alkohole lassen sich folgendermaßen fast quantitativ in Aldehyde umwandeln. Man löst den Alkohol (Benzylalkohol, o- oder p-Nitrobenzylalkohol) in Chloroform, gibt reines flüssiges **Stickstofftetroxyd** hinzu und läßt einige Tage stehen. Man erhält bei diesem Verfahren, bei dem offenbar stickstoffhaltige Zwischenprodukte entstehen, nahezu theoretische Ausbeuten, z. B. an o- der *p-Nitrobenzaldehyd* [3]).

4. Oxydation der Gruppe $-CH_2 \cdot NH-$ zu $-CH:N-$ in offener Kette.

Dieser zuerst in den Höchster Farbwerken beobachtete Oxydationsvorgang, dessen Endprodukte leicht beim Kochen mit Säuren Aldehyde liefern, ist beim Benzylanilin und allen seinen Homologen und Substitutionsprodukten ausführbar. Diese Benzylaniline entstehen leicht durch Verknüpfung von Benzylchloriden mit arom. Aminen und können entweder durch Bichromat und Salzsäure oder besser durch Permanganat in die Benzylidenverbindungen übergeführt werden. Da die organischen Verbindungen von Permanganat direkt kaum angegriffen werden, so ist Aceton als Lösungsmittel mit Erfolg zuerst hier verwandt worden. Benzylanilin, o-Nitrobenzylanilin, Benzyl-p-toluidin usw. sind so durch Bichromat oxydierbar.

$$\underset{\text{Benzylanilin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5} + O = \underset{\text{Benzylidenanilin}}{C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5} + H_2O.$$

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. 23 T. o-Nitrobenzylanilin werden in Aceton gelöst, dazu läßt man unter raschem Rühren bei 10° eine kalt gesättigte Lösung von 12,5 T. Permanganat langsam zufließen. Man filtriert dann, destilliert das Aceton ab und zerlegt das *o-Nitrobenzalanilin* durch 15 T. Salzsäure, wobei sofort *o-Nitrobenzaldehyd* auskristallisiert. (Höchster Farbw. D. R. P. 91503 [1896], 92684 [1897]). Noch besser werden die Ausbeuten, wenn man nicht Anilin, sondern Sulfanilsäure als Komponente zur Gewinnung der Benzylverbindung benutzt. (D. R. P. 93539 [1897]).

Soll gleichzeitig die Nitrogruppe reduziert

---

[1]) Grimaux und Lauth, Bl. [2] 7, 106 (1867); Grimaux, J. 1876, 4

[2]) Wöhler, A. 50, 2 (1844); Wegscheider, M. 3, 350 (1882).

[3]) Cohen und Calvert, Soc. 71, 1050 (1897); Cohen und Harris 1057 (1897).

so gelingt das durch die Einwirkung von **Schwefelnatrium unter Zusatz von Schwefel.**

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + Na_2S$$
$$= Na_2SO_4 + 2\,NH_2 \cdot C_6H_4\,CH : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3\,H.$$

(Höchster Farbw., D.R.P. 99542 [1898]).

Auch in der Seitenkette substituierte Benzylverbindungen lassen sich nach dem gleichen Verfahren oxydieren, so das Phenylanilidoessigsäurenitril zum *Anil des Benzoylcyanids:*

$$C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\,C(CN) : NC_6H_5.$$

Darstellung des Anils des Benzoylcyanids. Man löst das Nitril in Aceton und tropft eine 1 prozentige Permanganatlösung in Aceton, worin das Salz löslich ist, in die siedende Lösung, bis dauernde Rötung eintritt. Der Acetonrückstand liefert das reine Nitril [1]).

Auch wenn eine zweite Amidogruppe am Stickstoff haftet, findet Oxydation statt. Benzylhydrazin (I) läßt sich in salzsaurer Lösung durch eine 10 prozentige Lösung von Eisenchlorid zum *Benzalhydrazon* (II) oxydieren [2]):

$$\text{I}\ C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow \text{II}\ C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2.$$

Dieselbe Kohlenstoff-Stickstoffbindung findet sich im Hydrohydrastinin, dessen Stickstoffatom aber tertiär ist. Hier tritt Sprengung und gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff ein, wenn man es mit Bichromat und Schwefelsäure zum *Hydrastinin* oxydiert [3]).

$CH_2\langle O, O \rangle$ — Ring mit CH_2, $N \cdot CH_3$, CH_2, CH_2 ——→ $CH_2\langle O, O \rangle$ — Ring mit CHO, $NH \cdot CH_3$, CH_2, CH_2

Hydrohydrastinin — Hydrastinin

Über die Oxydation der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in ringförmig geschlossenen Verbindungen, vgl. Gruppe XIII (S. 56).

5. Oxydation der primären Karbinolgruppe in mehrwertigen Alkoholen.

Der wichtige Übergang der Pentite, Hexite usw. in Pentosen, Hexosen usw. läßt sich in verschiedener Weise bewerkstelligen. Die Oxydation gelingt entweder durch Kochen mit **verd. Salpetersäure,** durch Behandeln mit **Brom und Soda, oder Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd.** Durch Bleisuperoxyd und Salzsäure scheinen dagegen nicht Aldosen, sondern Ketosen zu entstehen (vgl. $CHOH \rightarrow CO$).

Darstellung von Mannose aus Mannit. Man erhitzt 3 kg Mannit mit 20 l Wasser und 10 l Salpetersäure (sp. G. 1,41) auf 40—45°. Nach 4—5 Stunden tritt Reaktion ein; man prüft nun alle 20 Minuten eine neutralisierte Probe mit essigsaurem Phenylhydrazin und unterbricht, sowie das schwer lösliche Hydrazon sich abscheidet (nach 5—6 Stunden). Man kühlt mit Eis auf 25° ab, macht mit krystallisierter Soda eben alkalisch und säuert

[1]) Sachs, B. 34, 501 (1901).
[2]) Wohl und Österlin, B. 33, 2740 (1900).
[3]) Freund, B. 20, 2403 (1887).

mit Essigsäure an. Dann fällt man mit 1 kg Phenylhydrazin, das in verdünnter Essigsäure gelöst ist, und krystallisiert das Hydrazon aus Wasser ein. Ausbeute 10 % des angewandten Mannits. Das Hydrazon liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure *Mannose*[1].

Darstellung von i-Ribose aus Adonit. Man versetzt eine eisgekühlte Lösung von 1 T. Adonit und 2,5 T. krystallisierter Soda in 6 T. Wasser mit 1 T. Brom, schüttelt um und läßt bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden stehen. Die Lösung enthält dann reichliche Mengen von *i-Ribose*, die, da ihre Isolierung Schwierigkeiten macht, durch Kochen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in das bald krystall. erstarrende Osazon übergeführt wird. Letzteres ist identisch mit dem racem. Arabinosazon[2].

Ob Dulcit durch Brom und Soda in *i-Galactose* überführbar ist, ist zweifelhaft, da Fischer und Tafel[3]) den so entstehenden Zucker nicht als solchen, sondern nur in Form des Osazons isoliert haben. Mit Bleisuperoxyd und Salzsäure scheint aus Dulcit eine Ketose zu entstehen[4]) vgl. auch CHOH → CO.

Leicht kann man aber Dulcit oxydieren und in *i-Galactose* überführen, wenn man ihn mit einer neutralen 3prozentigen Lösung von **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat** in konz. Lösung behandelt und aus dem mit Baryumkarbonat behandelten und eingeengten Filtrat durch Phenylhydrazin das in der Kälte schwer lösliche Hydrazon ausscheidet[5]). Nach dieser von Fenton schon früher aufgefundenen Methode lassen sich ganz allgemein mehrwertige Alkohole leicht in die zugehörigen Aldehyde überführen. Versetzt man 1 Mol. Glyzerin in wäßriger Lösung mit 1 Mol. Hydroperoxyd in verd. Lösung und einer Spur Ferrosalz, so erhält man unter heftiger Einwirkung viel *Glycerinaldehyd* neben wenig oder gar keinem Dioxyaceton. Ebenso gibt Äthylenglycol *Glycolaldehyd* (kein Glyoxal). Mannit in guter Ausbeute direkt *Mannose*, Erythrit *Erythrose*[6]). Weiteres zu dieser Methode vgl. unter CHOH → CO (S. 38).

6. Oxydation von Ketonalkoholen und Aminoketonen.

Allgemeinere Methoden zur Oxydation von Ketonalkoholen scheinen bisher nicht bekannt zu sein.

Acetol $CH_3CO \cdot CH_2OH$ läßt sich leicht in wäßriger Lösung durch Kupferacetat bei 3—4wöchigem Schütteln zu *Methylglyoxal* $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ oxydieren[7]). Für gewisse Aminoketone (auch gechlorte Ketone) ist bekannt geworden, daß sie durch überschüssiges **Hydroxylamin** gleichzeitig oxydiert und oximiert werden. So geht das Aminoacetobrenzkatechin $(OH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (ebenso wie das Methylamino- und Chlor-acetobrenzkatechin in *Dioxyphenylglyoxim* über[8]).

$$— CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 + NH_2OH = — CO \cdot CH:NOH + H_2 + NH_3$$
$$— CO \cdot CH:NOH + NH_2OH = — C(:NOH) \cdot CH:NOH + H_2O.$$

V. $CH_2OH \longrightarrow COOH$.

Die Alkohole der aliphatischen wie aromatischen Reihe sind im Wesentlichen durch dieselben Mittel in Säuren überführbar wie die Aldehyde (S. 22).

[1]) E. Fischer und Hirschberger, B. 22, 365 (1889).
[2]) E. Fischer, B. 26, 637 (1893). [3]) Fischer und Tafel, B. 20, 3390 (1887).
[4]) E. Fischer, B. 27, 1524 (1894). [5]) Neuberg u. Wohlgemuth, H. 36, 219 (1902).
[6]) Fenton und Jackson, Chem. N. 78, 187 (1898); P. Ch. S. 98/99 No. 200, 240.
[7]) Denis, Am. 38, 561 (1907). [8]) Schering, D.R.P. 195655, 195656, 195657 (1907).

Bei den niederen Fettalkoholen gelingt die Überführung durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Platinschwarz; daneben bilden sich aber größere Mengen von Aldehyd, weshalb das Verfahren für Technik nicht brauchbar ist. Behandelt man die Alkohole mit einer genügenden die Menge von Dichromat und Schwefelsäure, so entstehen neben den Säuren als Nebenprodukte Acetale und Ester. Aus Butylalkohol entsteht neben *Buttersäure* auch *Buttersäurebutylester*. Die hochmolekularen Alkohole werden sehr glatt durch Erhitzen mit Natronkalk in Säuren übergeführt: $R \cdot CH_2OH + NaOH = R \cdot COONa + 2\,H_2$. Cetylalkohol geht so in *Palmitinsäure* über[1]):

$$C_{15}H_{31} \cdot CH_2OH \rightarrow C_{15}H_{31} \cdot COOH.$$

Ähnlich wird m-Oxybenzylalkohol durch schmelzendes Kali (S. 13), aber nicht durch Permanganat oder Salpetersäure, leicht in *m-Oxybenzoësäure* übergeführt[2]).

Die aromatischen Alkohole werden durch Chromsäuregemisch leicht zu Aldehyden, durch Permanganat leicht zu Säuren oxydiert. Löst man z. B. p-Methoxy-m-nitrobenzylalkohol in wenig Wasser und versetzt mit einer alkalischen Permanganatlösung (1:100) bis zur bleibenden Rotfärbung, so erhält man nach Entfärbung durch Alkohol und Filtration beim Ansäuern glatt *Nitroanissäure*[3]) $\overset{(4)}{CH_3O} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{(3)}{NO_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$. Bichromat und Schwefelsäure ergibt den zugehörigen Nitroanisaldehyd.

Bei basischen Alkoholen, wie denen der Piperidinreihe, führt die Oxydation mit Chromsäuregemisch zum Ziel. α-Pipekolylalkin $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ kann man so in *α-Piperidylessigsäure* $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot COOH$ überführen[4]).

Die mehratomigen Alkohole lassen sich in sehr verschiedener Weise in Säuren verwandeln. Einige werden, wie die hochmolekularen einatomigen Alkohole, durch Erhitzen mit festem Ätzkali oxydiert. Äthylenglykol liefert reichliche Mengen von *Oxalsäure*[5]). Platinschwarz oxydiert Aethylenglykol zu *Glykolsäure*, Propylenglykol zu *Milchsäure*. Mit Salpetersäure erhält man aus Aethylenglykol *Glykolsäure*, *Glyoxylsäure* und *Oxalsäure*. Die höheren Homologen werden meist in mehrere Stücke gespalten. Doch kann man Glyzerin auf diese Weise vorteilhaft in *Glyzerinsäure* überführen.

Darstellung von Glyzerinsäure aus Glyzerin. Man mischt 50 g Glyzerin mit 50 g Wasser und unterschichtet mit 50 g rauchender Salpetersäure. Nach 3—4tägigem Stehen in der Kälte verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade bis auf 90 g, gibt 133,3 g Bleiweiß und 660 g Wasser hinzu und erhitzt nach eintägigem Stehen auf dem Wasserbade zwei Stunden. Man filtriert heiß und zerlegt das dann ausgeschiedene Bleisalz der *Glyzerinsäure* durch Schwefelwasserstoff[6]).

Ein anderes Oxydationsverfahren, das auch rascher zum Ziele führt, besteht in folgendem.

Darstellung von Glyzerinsäure aus Glyzerin. Eine wäßrige Glyzerinlösung wird in der Siedehitze mit stark überschüssigem Barythydrat und Quecksilberoxyd behandelt, so lange dies noch reduziert wird. Man filtriert alsdann, fällt mit Kohlendioxyd und konzentriert. Der dicke Rückstand wird zur Entfernung des Glyzerins mit starkem Alkohol aus-

[1]) Dumas und Stas, A. 35, 129 (1840). [2]) v. d. Velden, J. pr. 15. 165 (1877).
[3]) Stoermer und Behn, B. 34, 2459 (1901).
[4]) Königs und Happe, B. 35, 1348 (1902). [5]) Wurtz, A. ch. [3] 55, 417 (1859).
[6]) Debus, A. 106, 79 (1858); Mulder, B. 9, 1902 (1876).

gewaschen und durch Schwefelsäure genau zerlegt, wobei man eine Lösung von reiner *Glyzerinsäure* erhält (45 %, Ausbeute). Andere Säuren entstehen nicht nebenher[1].

Handelt es sich darum, die Aldosen in zweibasische Säuren zu verwandeln, also gleichzeitig Aldehyd- und Karbinolgruppen zu oxydieren, so verwendet man Salpetersäure.

Darstellung von Trioxyglutarsäure neben Arabonsäure aus Arabinose. Man läßt auf 1 T. Arabinose 2,5 T. Salpetersäure (1.2) bei 35° einwirken, dunstet dann die Lösung ein, bis alle Säure entwichen, löst in 25 T. Wasser und versetzt mit Kalziumkarbonat. Filtriert man nun siedendheiß, so scheidet sich das schwer lösliche *trioxyglutarsaure Kalzium* aus, während arabonsaures Kalzium in Lösung bleibt. Das Kalksalz führt man durch Kaliumkarbonat in das Kalisalz über und kristallisiert dies um[2].

$$CHO \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH \longrightarrow COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH \longrightarrow COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH.$$

Zur Überführung von Glukose in Zuckersäure erhitzt man erstere (50 g) mit der siebenfachen Menge Salpetersäure (1,15) auf dem Wasserbade und dampft zum Sirup ein. Man löst dann in wenig Wasser und dampft nochmals ab, unterbricht aber, wenn Braunfärbung auftritt. Man nimmt nun mit 150 T. Wasser auf, neutralisiert mit Pottasche, fügt 25 ccm Essigsäure (50 %) hinzu und dampft auf ca. 80 ccm ein. Bei öfterem Reiben kristallisiert allmählich *saures zuckersaures Kali*[3].

Zur Gewinnung von Schleimsäure aus Galaktose werden 100 g Milchzucker mit 1200 ccm Salpetersäure (1,15) im Wasserbade bis auf 200 ccm eingekocht, wonach man mit 200 T. Wasser verdünnt. Man filtriert nach einigen Tagen die ausgefallene Säure ab und wäscht sie mit Wasser. Ausbeute 40 g. Aus reiner Galaktose erhält man das Doppelte[4].

Zu dieser Oxydationsgruppe ist auch die Überführung der primären Amine in Nitrile zu rechnen, die bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf die Amine statthat, ein Vorgang, der die Umkehrung der Mendiusschen Reaktion darstellt. Die Oxydation tritt ein besonders bei Aminen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Reihe und spielt sich nach folgender Gleichung ab[5]:

$$\underset{\text{Oktyamin}}{C_7H_{15}CH_2NH_2} + 2\,Br_2 + 4\,KOH = \underset{\text{Oktonitril}}{C_7H_{15}CN} + 4\,KBr + 4\,H_2O.$$

VI. CHO ⟶ COOH.

1. Einfache aliphatische und aromatische Aldehyde.

Die Aldehydgruppe wird mit größter Leichtigkeit zum Karboxyl oxydiert. Schon beim Stehen an der Luft oxydieren sich viele fette wie aromatische Aldehyde, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Kuminol, o-Brom-, p-Chlorbenzaldehyd usw.,

[1] Börnstein, B. 18, 3357 (1885). [2] Kiliani, B. 21, 3006 (1888).
[3] E. Fischer, organ. Präparate, (1905), S. 81.
[4] Tollens und Kent, A. 227, 222 (1885). [5] A. W. Hofmann, B. 17, 1920 (1884).

wobei intermediär peroxydartige Produkte entstehen, die sich mit noch vorhandenem Aldehyd zu Säuren umsetzen. Wasserstoffsuperoxyd (30 %) und etwas Alkali bewirkt daher eine sehr glatte Oxydation vieler Aldehyde: so geht z. B. der Nitromethoxybenzaldehyd $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{NO_2} \cdot \overset{(2)}{OCH_3} \cdot \overset{(3)}{CHO}$ leicht in *Nitromethylsalizylsäure* über [1]. **Ammonialkalische Silberlösung,** die zweckmäßig etwas Alkali enthält [2], oxydiert bei gelindem Erwärmen überaus leicht zur Säure. Fehlings Lösung, die nicht in der aromatischen Reihe wirkt [3], kommt als Oxydationsmittel in der Fettreihe wohl kaum in Betracht.

Auch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure kann in beiden Reihen zum Ziele führen.

Darstellung von Heptylsäure aus Önanthol. Önanthol (1 T.) mit 2 T. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure, sp. G. 1,4 und 2 Vol. Wasser) unterschichtet, liefert, wenn man die Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen mäßigt, glatt normale *Heptylsäure*, die durch Destillation im Vacuum gereinigt wird [4].

Ebenso werden aromatische Aldehyde durch verdünnte Salpetersäure angegriffen, während konzentrierte nitrierend wirkt. Einige Aldehyde, wie p-Nitrobenzaldehyd, wiederstehen aber selbst der Einwirkung von heißer konzentrierter Säure, doch findet in diesem Falle durch Bichromat und Schwefelsäure Oxydation statt [5]. Die alkylsubstituierten Benzaldehyde werden durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur in homologe Benzoësäuren übergeführt, z. B. Kuminaldehyd in *Kuminsäure*, während Chromsäure *Terephtalsäure* liefert.

Auch durch alkalische Permanganatlösung ist die Oxydation oft bequem ausführbar. o-Nitrobenzaldehyd gibt damit *o-Nitrobenzoësäure* [6], Hydrastinin quantitativ *Oxyhydrastinin* (Formeln s. u.) [7].

Bleisuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure ist von Wöhler [8] zur Oxydation der Opiansäure zur *Hemipinsäure* verwandt worden, wozu indessen auch andere Oxydationsmittel dienen können (S. 24).

Einer besonderen Oxydation unterliegen die aromatischen Aldehyde bei der Einwirkung **starker Kalilauge,** wobei gleichzeitig ein zweites Molekül zum Alkohol reduziert wird

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2\,C_6H_5 \cdot CHO} + KOH = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOK} + \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5 \cdot CH_2OH}.$$

Nach dieser von Cannizzaro [9] aufgefundenen Reaktion schüttelt man den Aldehyd, z. B. Benzaldehyd (20 g) mit einer Lösung von 18 g Kalihydrat in 12 T. Wasser bis zur bleibenden Emulsion und überläßt die Mischung 15—20 Stunden sich selbst. Bei Zugabe von Wasser löst sich das *benzoësaure Kali* und der Alkohol wird durch Äther ausgezogen. Die Ausbeute an dem Alkohol leidet dabei bei zu großer Konzentration des Alkalis, zu hoher Temperatur [10] und beim Behandeln mit Bisulfit [11].

Dieser Reaktion unterliegen alle aromatischen Aldehyde, auch das im Verhalten ähnlich Furfurol, und selbst so komplizierte Verbindungen wie das Hydrastinin, das mit 33 %iger Kalilauge glatt übergeführt wird in *Hydro-* und *Oxyhydrastinin* [12]:

[1] Stoermer und Friderici, Privatmitteilung. [2] Tollens, B. 15, 1635 (1882).
[3] Tollens, B. 14, 1950 (1881). [4] Krafft, B. 15, 1717 (1882).
[5] O. Fischer, B. 14, 2525 (1881). [6] Friedländer u. Henriques, B. 14, 2801 (1881).
[7] Freund, B. 22, 456 (1889). [8] Wöhler, A. 50, 17 (1844).
[9] Cannizzaro, A. 88, 129 (1853).
[10] Vgl. Kraut, A. 92, 67 (1854) und R. Meyer, B. 14, 2394 (1881).
[11] Meisenheimer, B. 41, 1420 (1908). [12] Freund u. Will, B. 20, 2400 (1887).

$$2\,C_7H_4O_2\langle\begin{matrix}CHO \\ CH_2\cdot CH_2\cdot NHCH_3\end{matrix} + H_2O = C_7H_4O_2\langle\begin{matrix}CH_2\,OH\,H\,N\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$$

Hydrastinin Hydrohydrastinin

$$+ C_7H_4O_2\langle\begin{matrix}CO\,OH\,H\,N\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$$

Oxyhydrastinin

Auch Aldehydsäuren, wie die Opiansäure, zeigen das gleiche Verhalten, indem beim Erhitzen mit 3 T. festem Kali *Hemipinsäure* und *Mekonin* entstehen [1].

$$2\,C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}COOH \\ CHO\end{matrix} + H_2O = C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}COOH \\ COOH\end{matrix} + C_6H_2(OCH_3)_2\langle\begin{matrix}COOH \\ CH_2\,OH\end{matrix}$$

Opiansäure Hemipinsäure Mekonin

Die aromatischen Oxyaldehyde zeigen die Reaktion von Cannizzaro dagegen nicht [2]; doch gibt p-Oxybenzaldehyd bei mehrwöchiger Einwirkung von alkoholischem Kali, freilich unvollständig, die Säure neben dem Alkohol [3].

In der aliphatischen Reihe tritt die Reaktion gewöhnlich nur ein, wenn die Aldehydgruppe mit Wasserstoff, wie beim Formaldehyd, oder mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, das direkt keinen Wasserstoff gebunden enthält, wie z. B. beim α-Oxyisobutyraldehyd $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CHO$, der glatt in *Oxyisobuttersäure* und *Isobutylenglykol* $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2OH$ gespalten wird [4]. Aber auch sonst wird die Reaktion hier zuweilen beobachtet. Isobutyraldehyd wird durch Barythydratlösung bei 150° quantitativ in *Isobuttersäure* und *Isobutylalkohol* umgewandelt [5]. Glyoxal liefert glatt schon in der Kälte mit Baryt oder Aetzalkalien quantitativ *Glykolsäure:* $CHO\cdot CHO + H_2O = CH_2OH\cdot COOH$ [6].

2. Ungesättigte Aldehyde.

Ungesättigte Aldehyde oder solche mit sonstigen empfindlichen Gruppen werden am besten entweder durch Behandeln mit **Silberoxyd** [7] oder auf einem Umwege in Säuren übergeführt. Der Dihydrobenzaldehyd der Formel

$$\begin{matrix}\cdot CHO \\ CH_2 \\ CH_2\end{matrix}$$

wird durch Salpetersäure in Benzaldehyd, durch Permanganat in Benzoësäure übergeführt. Behandelt man ihn aber mit Silberoxyd und Ammoniak unter Zusatz von etwas Natronlauge, so erhält man wenigstens 30 % Ausbeute an der entsprechenden *Dihydrobenzoësäure* [8].

Darstellung einer alkalischen Silberlösung. Man löst 12 g Silbernitrat (170) in 1 l Wasser kalt auf, versetzt mit 20 g 25 %iger Natronlauge und löst den Silber-

[1]) Beckett und Wright, J. 1876, 806.
[2]) Raikow und Raschtanow, C. 1902, I 1212.
[3]) Biedermann, B. 19, 2375 (1886).
[4]) Franke, M. 21, 1122 (1900).
[5]) Lederer, M. 22, 536 (1901).
[6]) Debus, A. 102, 26 (1857).
[7]) Semmler, B. 23, 3556 (1890).
[8]) Einhorn, B. 26, 454 (1893).

niederschlag durch Zusatz von 52 ccm Ammoniak eben wieder auf[1]. *Die Lösung entspricht 0,564 g Sauerstoff. Die Empfindlichkeit gegen Aldehyde ist viel größer als ohne Natronlauge.*

Darstellung von Akrylsäure aus Akroleïn. Akroleïn, im dreifachen Vol. Wasser gelöst, wird, allmählich auf in Wasser verteiltes Silberoxyd gegossen und damit zum Sieden erhitzt, in *Akrylsäure* übergeführt, die nach der Neutralisation mit Soda, Eindampfen und Destillieren mit Schwefelsäure gewonnen werden kann[2].

Ebenso gut und oft noch besser gelangt man zum Ziele auf folgendem Wege. Man stellt zuerst das Oxim des Aldehyds dar, spaltet aus diesem Wasser ab und verseift das entstandene Nitril.

Darstellung von Geraniumsäure aus Citral. Citral wird zunächst in üblicher Weise in das Citraloxim $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : NOH$ übergeführt und dies bei ½ stündigem Erhitzen mit 2,5 T. Essigsäureanhydrid nahezu quantitativ in das *Nitril der Geraniumsäure*, das durch Erhitzen mit alkoholischem Kali zur Geraniumsäure verseift wird. Diese entsteht übrigens auch aus Citral durch Silberoxyd, aber nicht durch Bichromat und Schwefelsäure, die andere Produkte der Oxydation geben[3], (selbst nicht bei 0°).

Gewisse ungesättigte Aldehyde, wie α-Methyl-β-äthylakroleïn $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$, oxydiert man, indem man **Sauerstoff** bis zum Aufhören der Absorption durch sie hindurchleitet. Die entstandene Säure wird dann durch Behandeln mit Kalziumkarbonat isoliert[4].

3. Aldehydalkohole, Aminoaldehyde.

Die Aldehydalkohole der aliphatischen Reihe, die Zuckerarten, oxydiert man zu einbasischen Alkoholsäuren durch verdünnte Salpetersäure, durch Brom und Soda oder gelbes Quecksilberoxyd. Besonders das zweitgenannte Mittel ist für alle Aldosen anwendbar.

Darstellung von Arabonsäure. Arabinose wird z. B. mit 2 T. Salpetersäure (1,2) sechs Stunden auf 35° erwärmt, die Lösung danach verdünnt und mit kohlensaurem Kalk gekocht. Nach dem Einengen des Filtrats bildet sich beim Erkalten, ev. nach Zusatz von etwas Alkohol eine reichliche Krystallisation von *arabonsaurem Kalk*[5].

Nach dem von Kiliani[6] eingeführten Verfahren der **Oxydation durch Brom** verfährt man folgendermaßen.

Darstellung von Glukonsäure. 100 g Glukose werden mit 500 g Wasser und 175 g Brom 12 Stunden bei 40° digeriert, danach auf dem Wasserbade vorsichtig erhitzt und zur Entfernung des Bromwasserstoffs nach dem Abkühlen mit Bleikarbonat gesättigt. Aus dem Filtrat entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, dann neutralisiert man in der Siedehitze durch Kalziumkarbonat und erhält nach dem starken Einengen des Filtrats durch Impfen allmählich eine Krystallisation von *glukonsaurem Kalk*. Ausbeute 50—60 g[7].

Ähnlich erhält man die *Rhamnonsäure*[8], die *d-Mannonsäure*[9], die *Maltobionsäure* und *Laktobionsäure*[10].

Für die Gewinnung kleinerer Mengen von *Glukonsäure* eignet sich sehr gut die Oxydation des Traubenzuckers durch **gelbes Quecksilberoxyd.**

Darstellung von Glukonsäure. Eine 10%ige Glukoselösung wird so lange mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, bis dies nicht mehr reduziert wird. Man filtriert heiß.

[1]) Einhorn, B. 26, 454 (1893). [2]) Claus, A. Spl. 2, 123 (1862—63).
[3]) Barbier, C. r. 116, 883 (1893); Tiemann, Semmler, B. 26, 2717 (1893).
[4]) Salonina, B. 20, Ref. 700 (1887). [5]) Kiliani, B. 21, 3006 (1888).
[6]) Kiliani, B. 17, 1298 (1884); 19, 3029 (1886).
[7]) Schnelle und Tollens, A. 271, 74 (1892); E. Fischer, organ. Präparate 1905 S. 79. [8]) Will und Peters, B. 21, 1813 (1888); Raymann, B. 21, 2047 (1888).
[9]) E. Fischer und Hirschberger, B. 23, 370 (1890).
[10]) E. Fischer und Meyer, B. 22, 361, 1941 (1889).

wonach sich beim Erkalten das Mercurosalz der *Glukonsäure* abscheidet, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann. Die Ausbeute ist sehr gut, andere Verbindungen entstehen nicht[1].

Über die Bildung zweibasischer Säuren aus Aldosen vgl. $CH_2OH \rightarrow COOH$.

Oxyaminoaldehyde, wie das Glukosamin, werden durch **Brom** in Oxyaminosäuren übergeführt. Bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Brom auf bromwasserstoffsaures Glukosamin (besser salzsaures, mit 40 % Ausbeute)[2], erhält man so die *Glukosaminsäure* (Chitaminsäure)[3]. Bei der Einwirkung starker Salpetersäure wird gleichzeitig die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt[4].

Einfacher gebaute Aminoaldehyde der Fettreihe kann man durch **Silberoxyd** gut in Säuren überführen.

Darstellung von Äthylbetain. Eine gut gekühlte wäßrige Lösung von Triäthylaldehydoammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CHO$ wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd so lange geschüttelt, bis ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nicht mehr reduziert wird. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat erstarrt allmählich zu nadelförmigen Kristallen des *Äthylbetains*[5] $(C_2H_5)_3N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (N und O ringförmig verbunden).

4. Phenolaldehyde.

Die Oxydation der aromatischen Oxyaldehyde gelingt, ohne daß man die Hydroxylgruppe besonders schützt, ähnlich wie bei den Phenolen, meist sehr glatt durch **Verschmelzen mit Ätzkali.**

o-Aldehydosalizylsäure geht bei 6—8 Minuten dauerndem Schmelzen (1 T. Säure, 10—15 T. Ätzkali, wenig Wasser) nahezu quantitativ in *β-(2)-Oxyisophtalsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{COOH} \cdot \overset{(2)}{OH} \cdot \overset{(3)}{COOH}$ über, viel schlechter durch Oxydation mit Permanganat oder Silberoxyd. Ebenso p-Aldehydosalizylsäure und o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure, die beide dieselbe *4-Oxyisophtalsäure* liefern[6]. Resorzyldialdehyd gibt *Resorzyldikarbonsäure*[7] $C_6H_2 \cdot (OH)_2 \cdot (COOH)_2$.

5. Aldehyde heterozyklischer Verbindungen.

Für diese gelten im allgemeinen die Oxydationsmethoden der aromatischen Aldehyde, besonders Permanganat wird verwandt. So liefert Furfurol $C_4H_3O \cdot CHO$ in alkalischer Lösung bei 20° damit leicht *Brenzschleimsäure*[8] $C_4H_3O \cdot COOH$.

Der α-Pyrrolaldehyd $C_4H_3NH \cdot CHO$ geht ebenso unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in die *Pyrrol-α-karbonsäure* $C_4H_3NH \cdot COOH$ über[9].

Der α-Thiophenaldehyd $C_4H_3S \cdot CHO$ oxydiert sich wie Benzaldehyd schon an der Luft zu *α-Thiophensäure* $C_4H_3S \cdot COOH$[10].

6. Überführung der Aldehyde in Hydroxamsäuren.
(Reaktion von Angeli)[11].

Der Vollständigkeit wegen sei hier nur kurz angeführt, daß alle Aldehyde nach Angeli durch Addition von **Nitrosyl,** dem Spaltungsprodukt der Nitro-

---

1) Heffter, B. 22, 1049 (1889). 2) Neuberg, B. 35, 4012 (1902)
3) E. Fischer u. Tiemann, B. 27, 143 (1894). 4) Neuberg, B. 35, 4020 (1902).
5) Stoermer u. Prall, B. 30, 1508 (1897). 6) Tiemann u. Reimer, B. 10, 1570 (1877).
7) Tiemann und Lewy, B. 10, 2210 (1877). 8) Volhard, A. 261, 379 (1891).
9) Bamberger u. Djierdjian, B. 33, 541 (1900). 10) Biedermann, B. 19, 637 (1886).
11) Angeli, R. A. L. 5, I. 120. — G. 26, [2] 17 (1896), Rimini u. Velardi, G. 31, [2] 86 (1901). 34, [2] 66 (1904). Angeli, Sopra alcuni composti ossigenati del' azoto, Deutsch

hydroxylamin- oder Benzolsulfhydroxamsäure, zu *Hydroxamsäuren* oxydiert werden können, wodurch man aus einem Gemisch ähnlich zusammengesetzter Substanzen die Aldehyde isolieren kann

$$R \cdot CHO + NOH = R \cdot C(:NOH) \cdot OH \rightarrow R \cdot COOH.$$

Man behandelt dazu die Aldehyde mit einer wäßrigen Lösung von $Na_2N_2O_3$, dargestellt aus salzsaurem Hydroxylamin, Natriumäthylat und Salpetersäureäthylester, und isoliert die *Hydroxamsäuren* als Baryum- oder schwerlösliche Kupfersalze. Auch die Pilotysche Benzolsulfhydroxamsäure [1]) führt die Aldehyde bei Gegenwart von Alkali leicht in die zugehörigen Hydroxamsäuren über:

$$C_6H_5 \cdot S \begin{matrix} \diagup NOH \\ = O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2H + NOH$$

Vgl. den Abschnitt über die Aldehydgruppe.

VII. $CH_2 \longrightarrow CHOH$.

Im allgemeinen dürfte die CH_2-Gruppe nur selten direkt in die sekundäre Karbinolgruppe übergeführt werden können, man muß auch hier den Umweg über die Halogenverbindungen einschlagen und das Halogen durch Erhitzen mit Wasser, Bleikarbonat, Silberoxyd usw. durch Hydroxyl ersetzen. Empfehlenswert dürfte für manche rein aromatische sekundäre Alkohole der Umweg über die Ketone sein, die aus den Diphenylmethanen direkt durch Oxydation entstehen und durch Reduktion dann in Alkohole leicht überführbar sind. Für die aliphatischen Verbindungen gilt dieser Weg nur in ganz bestimmten wenigen Fällen.

Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrol. Tetramethyldiamidodiphenylmethan läßt sich direkt zum Hydrol oxydieren, wenn man es in der berechneten Menge Salzsäure löst, die mit Wasser verdünnte Lösung mit 2 Mol. Eisessig versetzt und die berechnete Menge Bleisuperoxyd einträgt. Nach Ausfüllen des Bleis durch Natriumsulfat wird die *Hydrolbase* durch Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 94—95 % [2]).

In der Terpenreihe scheinen bei einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen **Oxydationen durch Stickstofftetroxyd** möglich, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird. Leitet man in stark durch Kältemischung abgekühlten Limonen (I) Stickstofftetroxyd, behandelt das Produkt dann mit Wasserdampf und destilliert schließlich in Vakuum, so erhält man in geringer Menge einen Alkohol, das *Limonenol* (II), dessen Konstitution sich aus der Oxydation zu Karvon (III) ergibt:

[Strukturformeln: I (Limonen: Ring mit CH_3 oben, unten C mit CH_3 und CH_2) → II (Ring mit CH_3 und $CHOH$, unten C mit CH_3 und CH_2) → III (Ring mit CH_3 und CO, unten C mit CH_3 und CH_2)]

von Arndt in der Ahrensschen Sammlung, Bd. XIII (1908). Über den Wert der Methode vgl. Ciamician und Silber, B. 41, 1076 (1908).

[1]) Piloty, B. 29, 1559 (1896). [2]) Möhlau und Heintze, Ber. 35, 359 (1902).

Ausbeute 4 % [1]). Ebenso geht Pinen in *Pinenol* über, einen Alkohol, dessen Konstitution indessen noch nicht fest steht [2]).

Darstellung von Stickstofftetroxyd. *Reines Stickstofftetroxyd entsteht durch Erhitzen von gepulvertem und scharf getrocknetem Bleinitrat*

$$Pb(NO_3)_2\ (331) = N_2O_4\ (92) + PbO + O$$

und verdichtet sich in der gut durch Kältemischung gekühlten Vorlage. N_2O_3-haltiges Tetroxyd entsteht bequem beim Erwärmen von grobem Arsenik mit konzentrierter Salpetersäure (1,4). Beim Einleiten von Sauerstoff geht dann das Trioxyd leicht in das gelbbraune Tetroxyd über.

VIII. $CH_2 \longrightarrow CO$.

Eine Untergruppe bilden die Oxydationen von C:NOH zu CO.

Benzolhomologe mit längeren Seitenketten liefern nach der Étardschen Reaktion (siehe $CH_3 \rightarrow CHO$ S. 6) in der Regel Ketone neben weniger Aldehyden. So erhält man aus n-Propylbenzol *Benzylmethylketon* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, statt Hydrozimtaldehyd, wie Étard angegeben [3]). Ebenso liefert Cymol ein Keton ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$?) neben Methylhydratropaaldehyd, und Äthylbenzol *Acetophenon* neben etwas Phenylacetaldehyd [4]). Ebenso erhält man etwas Acetophenon, wenn man Äthylbenzol mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, während mit Chromsäuregemisch nur Benzoësäure gebildet wird [5]).

Diphenylmethan und seine Derivate werden durch **Chromsäuregemisch** leicht in *Benzophenone* umgewandelt, doch entstehen bei den Homologen auch leicht *Benzophenonkarbonsäuren* [6]). Oxydiert man diese aber mit **verd. Salpetersäure,** so wird vor der Methylenpruppe die Seitenkette oxydiert, so daß aus m-Benzyltoluol z. B. *m-Benzylbenzoësäure* gebildet wird [7]). Ebenso gibt p-Benzyltoluol *p-Benzylbenzoësäure* neben *p-Tolylphenylketon* [8]). Diese Säuren werden durch Chromsäuregemisch rasch zu Ketonsäuren oxydiert [8]). Die Nitrodiphenylmethane werden am glattesten durch Kochen in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromtrioxyd, auch in Eisessig gelöst, oxydiert, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr ölig, sondern fest ausfällt [9]).

Darstellung von Fluorenon aus Fluoren. Fluoren wird durch Dichromat und Schwefelsäure nur schlecht, mit sehr guter Ausbeute dagegen in Eisessig durch Natriumdichromat oxydiert, wenn man 100 g Fluoren, 300 g $Na_2Cr_2O_7$, 375 g Eisessig 2½—3 Stunden zum Sieden erhitzt. Ausbeute 90 g destilliertes *Fluorenon* [10]).

Genau so gelingt die Oxydation des Fluorenchinolins zu *Fluorenonchinolin* [11])

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \hline\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\!\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ N\ \ :CH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \hline\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\!\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ N\ \ :CH\end{matrix}\right.$$

Geradeso wie primäre Amine mit der Gruppe — $CH_2 \cdot NH_2$ in Aldehyde durch Oxydation übergehen können, so auch solche mit der Gruppe $\diagup CH \cdot NH_2$

[1]) Genvresse, C. r. 132, 414 (1901). [2]) Genvresse, C. r. 130, 918 (1900).
[3]) Étard, A. ch. [5] 22, 252 (1881). [4]) v. Miller u. Rohde, B. 23. 1070 (1890).
[5]) Friedel u. Balsohn, Bl. [2] 32, 616 (1879). [6]) Zincke, A. 159, 377 (1871).
[7]) Senff, A. 220, 244 (1883). [8]) Zincke, A. 161, 106 (1872).
[9]) Basler, B. 16, 2717 (1883); Geigy und Königs B. 18, 2403 (1885).
[10]) Gräbe und Rateanu A. 279, 258 (1894).
[11]) Diels und Staehlin, B. 35, 3281 (1902).

in Ketone. Behandelt man Aminomalonsäure in wäßriger Lösung mit **Jod**, so entsteht glatt *Mesoxalsäure*,

$$\underset{\text{Aminomalonsäure}}{CH\cdot NH_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}} + H_2O + J_2 = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{CO\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}} + HJ + NH_4J$$

und analog erfolgt die Oxydation des Uramils durch Chlor zu *Alloxan*[1].

Oxindol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \diagdown NH\end{matrix}CO$ läßt sich nicht direkt zu Isatin oxydieren. Behandelt man es aber mit salpetriger Säure und reduziert das entstandene Isatoxim, so kann dessen Reduktionsprodukt, Aminooxindol, durch **Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetrige Säure** glatt zu *Isatin* oxydiert werden[2].

$$\underset{\text{Isatoxim}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup C:NOH \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C\cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{Aminooxindol}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\cdot NH_2 \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C\cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{Isatin}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C\cdot OH}$$

In gewissen Fällen, nämlich wenn die Methylengruppe durch benachbarte ungesättigte Gruppen besonders reaktionsfähig geworden ist, gelingt die Umwandlung in die Karbonylgruppe auf einem Umwege. Man führt die Gruppe CH_2 durch die Einwirkung von salpetriger Säure oder besser durch Amylnitrit und Natriumäthylat bzw. Salzsäure in die Gruppe C:NOH über und spaltet das entstehende Oxim durch Säuren oder durch Oxydation.

Natriummalonester in Alkohol gelöst mit salpetriger Säure behandelt, gibt leicht Isonitrosomalonester[3]; die durch Verseifen daraus entstehende Isonitrosomalonsäure spaltet mit konz. Salzsäure Hydroxylamin ab[4]:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix} \longrightarrow C:(NOH)\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

Methyläthylketon ist durch Amylnitrit und Salzsäure, nach der Methode von Claisen und Manasse[5]) leicht in Isonitrosomethyläthylketon überführbar[6], das durch Kochen mit verd. Schwefelsäure das einfachste aliphatische Diketon, *Diacetyl*, bildet[7].

Diese Abspaltung der Isonitrosogruppe erfolgt in gewissen Fällen nun nicht bloß durch Hydrolyse, sondern mit viel besserem Erfolge durch Oxydationsmittel, wobei der stickstoffhaltige Rest als Stickoxydul abgespalten wird. In dieser Richtung ist zuerst das o-Nitrobenzaldoxim untersucht worden, das früher als Nitrosomethyl-o-nitrobenzol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CH_2NO\end{matrix}$ aufgefaßt.

[1]) Baeyer, A. 131, 298 (1864). [2]) Baeyer, B. 11, 1228 (1878).
[3]) Conrad und Bischoff, A. 209, 211 (1881). [4]) Ceresole, B. 16, 1134 (1883).
[5]) Claisen und Manasse, B. 22, 526 (1889). [6]) Kalischer, B. 28, 1518 (1895).
[7]) v. Pechmann, B. 20, 3213 (1887).

durch Oxydationsmittel wie Bichromat und Schwefelsäure, Ferrisulfat oder Permanganat, in *o-Nitrobenzaldehyd* übergeht [1]).

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CH:NOH\end{matrix} + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CHO\end{matrix} + N_2O + 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

Behandelt man ebenso das o-Amidobenzaldoxim mit etwas weniger als der berechneten Menge **Ferrisulfat** in verdünnter saurer Lösung, so erhält man neben etwas Salizylaldehyd den *o-Amidobenzaldehyd* (0,5 g aus 1,5 g Oxim) [2]).

Später fand Claisen, daß diese Reaktion weit glatter vor sich geht, wenn man die Oxime mit einem Überschuß ($1^1/_2$ Mol.) von **Amylnitrit** erwärmt, wobei sich Stickoxydul entwickelt. Das gebildete Diketon kann man in die Bisulfitverbindung überführen und diese durch Wasserdampfdestillation zerlegen. Da, wie oben erwähnt, gewisse Nitrosoverbindungen durch Amylnitrit entstehen, so kann man in einer Operation die Methylenverbindung in das Keton umwandeln. So geht das Phenyläthylketon in das *Acetylbenzoyl* über:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 + C_5H_{11}\cdot ONO = C_6H_5CO\cdot CO\cdot CH_3 + N_2O + C_5H_{11}\cdot OH$$

Isonitrosophenylessigester liefert *Benzoylameisensäureester* usw. [3]).

Zur Darstellung von Amylnitrit *leitet man am besten gasförmige salpetrige Säure in erwärmten Amylalkohol. Das bei 94—95° siedende Amylnitrit ist zersetzlich und wird am besten vor dem Gebrauch frisch dargestellt oder wiederholt destilliert. Vor dem Einatmen der Dämpfe hat man sich zu hüten.*

Nach einer weiteren Beobachtung von Claisen läßt sich die Umwandlung oft gut nur durch naszierende salpetrige Säure bewirken. So löst man den Isonitrosokampfer in Eisessig und gibt allmählich eine konzentrierte Lösung von $1—1^1/_2$ Mol. Natriumnitrit hinzu, wobei unter stürmischer Gasentwicklung (N_2O) die Bildung des *Kampferchinons* vor sich geht. 60—75 % Ausbeute [4]).

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup C:NOH\\ |\\ \diagdown CO\end{matrix} + NOOH = C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO\\ |\\ \diagdown CO\end{matrix} + N_2O + H_2O$$

Diese Reaktion hat Verwendung gefunden zur Herstellung von aliphatischen *Dialdehyden* und von *Triketonen*.

Darstellung von Succindialdehyd. Behandelt man das aus Pyrrol entstehende Succindialdoxim in wäßriger Lösung mit einem Strom von salpetriger Säure, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten, und man erhält nach der Neutralisation durch Kalziumkarbonat, Eindampfen und Destillation im Vakuum reinen *Succindialdehyd* [5]) $CHO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

Noch besser vollzieht sich die Umsetzung in absolutem Äther.

Darstellung von Diphenyltriketon. Leitet man in eine Lösung von Dibenzoylmethan in solchem unter starker Kühlung nitrose Gase ein, saugt die zuerst ausgeschiedene Bisnitrosylverbindung ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein, so bewirkt die noch vorhandene salpetrige Säure die Umwandlung des Oxims zu *Diphenyltriketon* $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. p-Nitrodibenzoylmethan gibt in Benzol, ebenso behandelt, quantitativ Nitrodiphenyltriketon.

[1]) Gabriel, B. 14, 829, 2336 (1881).
[2]) Gabriel, B. 15, 2004 (1882). [3]) Manasse, B. 21, 2176 (1888).
[4]) Claisen und Manasse, B. 22, 531 (1889); vgl. dazu Manasse, B. 30, 662 (1897).
[5]) Harries, B. 34, 1494 (1901).

Eine Reihe von Oximen, die der gewöhnlichen Hydrolyse total widerstehen, sind nur mittels dieser Methode zu Ketonen oxydierbar. Dahin gehört z. B. noch das Isonitrosobenzylacetophenon[1] $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

***Gasförmige salpetrige Säure** erhält man am bequemsten durch Einwirkung von Salpetersäure (1,3) auf Arsenik; das Gas verdichtet sich bei —21° zu einer blauen Flüssigkeit.*

Ein vollkommenes Analogon zu der Bildung von Oximen mit Amylnitrit und deren Spaltung bildet die Kondensation eben solcher reaktionsfähiger Methylenverbindungen mit Nitrosodimethylanilin und deren Zerlegung, eine Methode, die unter anderem zur Auffindung der ersten aliphatischen *Triketone* geführt hat.

Man kondensiert z. B. Nitrosodimethylanilin (15 g), in Alkohol (100 g) gelöst, mit Benzylcyanid (11,7 g) in siedender Lösung durch 1 ccm 33%iger Natronlauge, filtriert das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kondensationsprodukt ab und kocht es mit verdünnter Schwefelsäure auf; es scheidet sich glatt *Benzoylcyanid* aus, das bei niederer Temperatur erstarrt.

$$C_6H_5C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$ [2]

Phenylmethylpyrazolon gibt ein Anil, das beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung *Phenylmethylketopyrazolon* liefert[3]. Acetylaceton geht genau nach demselben Verfahren in das *Triketopentan* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ über, und ebenso ist auch das *Methylphenyltriketon* erhalten worden[4].

IX. CHOH → CO.

1. Einwertige aliphatische, aromatische und cyklische Alkohole (S. 31).
2. Basische Alkohole und Oxydihydrobasen → Ketobasen (S. 33).
3. Mehrwertige Alkohole, auch cyklische → Ketonalkohole S. 35).
4. Ketonalkohole, Aldehydalkohole → Diketone, Ketonaldehyde (S. 36).
5. Ein- und mehrbasische Oxysäuren → Ketosäuren (S. 37).

1. Einwertige aliphatische, aromatische und zyklische Alkohole.

Die Methode der Oxydation primärer Alkohole zu Aldehyden mittels **Dichromat und Schwefelsäure** wurde von Beckmann auf ringförmige Terpenalkohole übertragen und speziell zuerst am Menthol (s. u.) durchgeführt.

***Das Chromsäuregemisch** führt seit der Zeit auch den Namen Beckmannsche Mischung. Man stellt sie her, indem man 60 g Kaliumdichromat (1 Mol.) mit 80 g konz. Schwefelsäure (4 Mol.) und 270 g Wasser mischt. Die analoge Kilianische Mischung[5] enthält statt des Kaliumsalzes 60 g kristallisiertes Natriumdichromat; beides sind 10%ige Chromsäurelösungen. Häufig wird ein Überschuß von Schwefelsäure angewandt, zuweilen weniger als die berechnete Menge (s. u.). Da 294 g Dichromat (1 Mol.) 48 g Sauerstoff entsprechen, so enthalten 100 g obiger Mischung 2,4 g wirksamen Sauerstoff: $2CrO_3$ (200) = $Cr_2O_3 + 3O$ (48). An Stelle des Kaliumdichromats wird heute oft das in Wasser und auch in Eisessig erheblich leichter lösliche Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Mol. Gew. 298) angewandt. Als Lösungsmittel für organische Verbindungen empfiehlt sich besonders Eisessig, der auch von Chromsäure nicht angegriffen wird.*

[1] Wieland und Bloch, B. 37, 1531 (1904).
[2] Sachs und Ehrlich, B. 32, 2344 (1899).
[3] Sachs und Barschall, B. 35, 1437 (1902).
[4] Sachs und Barschall, B. 34, 3047 (1901); 35, 3307 (1902).
[5] Kiliani, Ber. 34, 3564 (1901).

Oxydation von Dichlorhydrin zu Dichloraceton. Man verfährt z. B. folgendermaßen: 100 g Dichlorhydrin werden mit 80 g sehr feingepulvertem Kaliumdichromat auf einmal zusammengebracht, dazu 120 g konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 150 g Wasser, langsam zugegeben unter Kühlung mit Eiswasser. Das Reaktionsprodukt wird mit Bisulfit ausgeschüttelt und gibt 50 g reines *Dichloraceton*[1]).

$$CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$$

Darstellung von o-Methoxyacetophenon und o-Methoxybenzophenon. 15 g o-Methoxyphenyl-methylkarbinol $C_6H_4(OCH_3) \cdot CHOH \cdot CH_3$ werden mit 30 g Dichromat, 25 g konz. Schwefelsäure und 150 g H_2O oxydiert. Gute Ausbeute an *o-Methoxyacetophenon*[2]). Ähnlich werden 105 g rohes o-Methoxybenzhydrol mit 200 g Dichromat, 165 ccm konz. Schwefelsäure und 950 g Wasser unter heftigem Turbinieren bei einer Temperatur von höchstens 50° glatt oxydiert zu *o-Methoxybenzophenon*, 90—95 % Ausbeute[3]).

Fluorenol $\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C_6H_4 \\ \diagdown \diagup \\ CH(OH) \end{array}$ geht schon durch wäßrige Chromsäurelösung leicht in *Fluorenon* $\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C_6H_4 \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array}$ über[4]).

Eine besondere Oxydationsmethode führt beim Cholesterin $C_{27}H_{45} \cdot OH$ zu dem zugehörigen Keton, dem *Cholestenon* $C_{27}H_{44}O$.

Oxydation von Cholesterin zu Cholestenon. Man schmilzt den Alkohol in einem weiten Reagenzglas (Metallbadtemperatur 280—300°) und trägt den fünften Teil feinpulveriges **Kupferoxyd** in 3—4 Portionen ein. Nach 20—25 Minuten schüttelt man das ausgegossene Reaktionsprodukt zweimal mit je 25 ccm wasserfreiem Methylalkohol durch und behandelt die Lösung in der Kälte mit Tierkohle. Aus dem Filtrat erhält man beim Eindunsten im Vakuum das krist. Keton, 25—30 % Ausbeute[5]).

Um die Alkohole Borneol und Isoborneol zu *Kampfer* zu oxydieren, sind die verschiedenartigsten Oxydationsmittel in Anwendung gebracht worden, deren Wirkung für die technische Gewinnung des künstlichen Kampfers von Bedeutung ist. Die Oxydation gelingt mit Salpetersäure oder Chromsäure[6]) nicht mit guter Ausbeute. **Permanganat** oxydiert in Eisessiglösung[7]), aber nach den Angaben von Schering (D. R. P. 157 590 [1905]) ebenfalls nur mit geringem Erfolge; gut dagegen in Benzollösung, wenn das Oxydationsmittel in verdünnter wäßriger saurer Lösung angewandt wird (B. A. S. F., D. R. P. 197 161 [1904]). Auch in alkalischer Lösung gelingt die Oxydation, was für die Konstitutionsfrage der Isomeren von großer Bedeutung sein dürfte, da saure Mittel eine Umlagerung bewirken können. Diese Oxydation des Isoborneols (in Benzollösung) durch alkalisches Permanganat erfordert aber für 40 g des Alkohols vierwöchiges Schütteln[8]); löst man jedoch das Isoborneol in Aceton, so werden 20 g Isoborneol oder Borneol durch 15 g Permanganat bei 5—6 tägigem Stehen oxydiert, beide mit gleicher Ausbeute[9]).

Merkwürdig ist, daß auch durch **Chlorwasser** eine glatte Oxydation erfolgt, ohne daß halogenhaltige Verbindungen entstehen.

Schüttelt man 15,4 T. Borneol oder Isoborneol, in 16 T. Benzol gelöst, mit einer Lösung von 7,1 T. Chlor in 900 T. Wasser, so erhält man nach dem Abdestillieren des Benzols quantitative Ausbeute an *Kampfer*[10]). Ebensogut gelingt die Oxydation durch

---

1) Erlenbach, A. 269, 325 (1892). 2) Klages u. Eppelsheim, B. 36, 3584 (1903).
3) Stoermer u. Friderici, B. 41, 332 (1908). 4) Barbier, A. ch. [5] 7, 504 (1876).
5) Diels und Abderhalden, B. 37, 3099 (1904).
6) Bertram und Walbaum, J. pr. 49, 1 (1894).
7) Semmler, B. 33, 3430 (1900). 8) Majewski, Diss. Leipzig 1898.
9) Bredt, Wüllnerfestschrift S. 119, Teubner 1905.
10) Böhringer & Söhne, D. R. P. 177 290, 177 291, 179 738 (1906).

salpetrige Säure. Man leitet in Isoborneol (oder Borneol) Stickstofftrioxyd, bis alles verflüssigt ist und die Lösung grünblau aussieht. Nach einiger Zeit entweichen Stickoxyde, die Temperatur darf dabei nicht über 70° steigen. Gießt man dann in Wasser, so scheidet sich *Kampfer* in einer Ausbeute an 95 % ab[1]).

Wirkungswert des Chlorwassers. *Bei 9–10° gesättigtes Chlorwasser enthält 0,87 Gewichtsprozent Chlor. Es entsprechen also 100 ccm dieses Chlorwassers nach Cl_2 (71) + H_2O (18) = 2 HCl (73) + O (16): 0,19 g Sauerstoff.*

Um die gesättigten zyklischen Alkohole der Menthongruppe zu oxydieren, verfährt man nach Beckmann folgendermaßen:

Darstellung von Menthon. Zu einer Lösung von 60 g Bichromat (1 Mol.) und 50 g Schwefelsäure (2,5 Mol.) in 300 g Wasser werden bei 30° auf einmal 45 g Menthol (3 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung färbt sich zuerst schwarz und dann bei 55°, wo man die Temperatur hält, braun und das *Menthon* scheidet sich ab. Man nimmt es mit Äther auf, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Bei diesem Verfahren, das zum *Linksmenthon* führt, enthält die Oxydationsmischung viel weniger Schwefelsäure, als sich für das Bichromat berechnet, weil jeder Überschuß freier Säure wegen der invertierenden Wirkung auf das optisch aktive Keton vermieden werden muß. In Eisessig wird daher meist *rechtsdrehendes Menthon* erhalten[2]).

$$CH_3 \cdot CH \langle {CH_2 \cdot CHOH \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle CH \cdot C_3H_7 \longrightarrow CH_3 \cdot CH \langle {CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle CH \cdot C_3H_7$$

Menthol Menthol

Das isomere Tetrahydrocarveol (11 g) löst man im dreifachen Volumen Eisessig und oxydiert es mit 6 g Chromsäure, in wenig Eisessig gelöst, zum *Carvomenthon*[3]) und ebenso das Thujamenthol zum *Thujamenthon*[4]).

Über den katalytischen Zerfall sekundärer Alkohole in Ketone und Wasserstoff vgl. den analogen Vorgang bei $CH_2OH \rightarrow CHO$ (S. 17).

2. Basische Karbinole, Oxydihydrobasen → Ketobasen.

Bei Alkoholen, die zugleich Basen sind, wird sich die Wahl des Oxydationsmittels ganz der Natur der Base anzupassen haben, je nachdem diese gegen Säuren oder Alkalien oder als primäre, sekundäre, tertiäre Base gegen Oxydationsmittel mehr oder weniger empfindlich ist. Aus der nicht sehr umfangreichen Literatur seien folgende Fälle mitgeteilt.

Ohne Schwierigkeit gehen Alkohole der Pyridinreihe in Ketone über. Das Pikolylmethylalkin (I) läßt sich in Essiglösung leicht beim Erhitzen mit **Chromsäure-Eisessig** zum *Pikolylmethylketon* (II) oxydieren, das man durch Natronlauge in Freiheit setzt und mit Wasserdämpfen übertreibt[5]):

$$\text{I. } CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CHOH \cdot CH_3 \longrightarrow \text{II. } CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CO \cdot CH_3$$

p-Nitrophenyl-α-pikolylalkin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$ gibt genau so das entsprechende Keton[6]) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. Das gegen Säuren sehr empfindliche Kodein gibt bei der Oxydation zum *Kodeïnon* daher in saurer Lösung, etwa durch Bichromat und Schwefelsäure schlechte Ausbeuten.

[1]) Böhringer & Söhne, D.R.P. 182300 (1907). [2]) Beckmann, A. 250, 325 (1889).
[3]) Wallach, A. 277, 133 (1893). [4]) Wallach, A. 286, 104 (1895).
[5]) Knudsen, B. 28, 1765 (1895). [6]) Knick, B. 35, 1165 (1902).

Man löst 32 g Kodein in 1500 g Aceton und gibt 16 g Permanganat in 2—3 Stunden hinzu. Danach wird vom Braunstein abfiltriert und die auf ca. 1 Liter abgedampfte Lösung zweimal mit 400 ccm Äther ausgezogen. Die aus dem Äther hinterbleibenden Kristalle des *Kodeïnons* werden aus Essigester umkristallisiert[1]).

Interessant ist das Verhalten des Tropins gegen Oxydationsmittel. In saurer Lösung wird es als Alkohol zum Keton *Tropinon* oxydiert, während in alkalischer Lösung durch Permanganat die Carbinolgruppe nicht angegriffen wird, sondern Elimination des Methyls am tertiären Stickstoffatom stattfindet. Die dabei erhaltene sekundäre Base *Tropigenin* (vgl. Oxydativer Abbau XVI, 10) läßt sich durch Chromsäure in saurer Lösung zu dem Keton *Nortropinon* oxydieren

```
CH2 — CH — CH2         CH2 — CH — CH2              CH2 — CH — CH2              CH2 — CH — CH2
|      |     |         |      |     |              |      |     |              |      |     |
|    N·CH3  CO   <--   |    N·CH3  CHOH   -->      |     NH    CHOH   -->      |     NH    CO
|      |     |         |      |     |              |      |     |              |      |     |
CH2 — CH — CH2         CH2 — CH — CH2              CH2 — CH — CH2              CH2 — CH — CH2
   Tropinon                Tropin                     Tropigenin                 Nortropinon
```

Die Oxydation zum *Tropinon* vollzieht sich in 20 %iger Schwefelsäure durch 4 %ige **Permanganatlösung** und liefert etwa 28 % Ausbeute an Keton. Mit ähnlichem Erfolge läßt sich das Tropin auch durch **Bleisuperoxyd und Schwefelsäure** oxydieren[2]).

Darstellung von Tropinon und n-Methylgranatonin. Weit besser arbeitet man aber in präparativer Hinsicht in Eisessig mit der genau berechneten Menge Chromsäure auf dem Wasserbad und entzieht das Keton nach der Neutralisation durch Natron durch wiederholtes Ausäthern[3]). Genau so verhält sich das obige Tropigenin[4]) und das Ringhomologe des Tropins, das n-Methylgranatolin, das leicht durch Beckmannsche Mischung in das entsprechende Keton, das Pseudopelletierin oder n-*Methylgranatonin* übergeht[5]).

Durch Einwirkung von Natronlauge auf die Jodalkylate zyklischer Basen entstehen Ammoniumhydroxyde, die sich zu Oxydihydrobasen umlagern. Diese können durch **Ferrizyankalium** zu *Ketobasen* oxydiert werden. Methylpyridiniumhydroxyd liefert so zunächst Methyloxydihydropyridin und dann *N-Methylpyridon:*

$$\text{Methylpyridiniumhydroxyd } (CH_3—N—OH) \longrightarrow \text{Methyloxydihydropyridin } (CH_3—N, \; CHOH) \longrightarrow \text{N-Methylpyridon } (CH_3—N, \; CO)$$

Darstellung von n-Methylpyridon u. a. Man trägt z. B. eine mäßig konzentrierte Lösung von Pyridinjodmethylat in Natronlauge ein, die die genau berechnete Menge Ferrizyankalium enthält, fügt festes Natriumhydroxyd hinzu und schüttelt mit Äther oder Benzol aus. Man erhält in guter Ausbeute das bei 250° siedende n-*Methylpyridon.* Ebenso glatt erhält man n-*Methyl-α-chinolon*, n-*Methyl-α-isochinolon,* n-*Methylacridon* und zahlreiche andere NO_2- und Br-substituierte *Chinolone*[6]).

Löslichkeit und Wirkung des Ferrizyankaliums. 100 T. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 40 T. Ferricyankalium (Mol.-Gew. 329). In alkalischer Lösung wirkt es nach der Gleichung $2 K_3Fe(CN)_6$ *(658)* $+ 2 KOH$ *(112)* $= 2 K_4Fe(CN)_6$ *(736)* $+ O$ *(16)* $+ H_2O$ *(18). Es entsprechen also 66 g Ferrizyankalium 1,6 g Sauerstoff.*

Die Chinolone usw. entstehen auch ohne Oxydationsmittel beim Versetzen des Jodmethylats mit Natronlauge und Destillieren des Produkts mit Wasser-

---

[1]) Knorr und Ach, B. 36, 3070 (1903). [2]) Willstätter, B. 33, 1169 (1900).
[3]) Willstätter, B. 29, 397 (1896). [4]) Willstätter, B. 29, 1581 (1896).
[5]) Ciamician und Silber, B. 29, 490 (1896). [6]) Decker, J. pr. 47, 28 (1893).

dämpfen durch partielle Selbstoxydation und -reduction, wobei der frei werdende Wasserstoff Alkyl t e t r a hydrochinoline bildet:

$$3\,\text{Methyloxy-dihydrochinolin (CHOH, N}\cdot CH_3) = 2\,\text{n-Methyl }\alpha\text{-Chinolon (CO, N}\cdot CH_3) + \text{Methyltetrahydrochinolin }(H_2, H_2, H_2, N\cdot CH_3).$$

Methyloxy-dihydrochinolin n-Methyl α-Chinolon Methyltetrahydrochinolin

während in der Pyridinreihe neben den Pyridonen D i hydropyridine und in der Acridinreihe neben den Acridonen n-Alkyl d i hydroacridine entstehen [1]:

$$2\,C_6H_4\!\left<\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right>\!C_6H_4\;(N: CH_3, OH) = 2\,C_6H_4\!\left<\begin{matrix}CHOH\\N\end{matrix}\right>\!C_6H_4\;(N\cdot CH_3) = C_6H_4\!\left<\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}\right>\!C_6H_4\;(N\cdot CH_3) + C_6H_4\!\left<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right>\!C_6H_4\;(N\cdot CH_3) + H_2O$$

Akridinmethylhydroxyd n-Methyl-oxydihydroakridin n-Methyl-Dihydroakridin n-Methylakridon

3. Mehrwertige Alkohole → Ketonalkohole.

Mehrwertige Alkohole lassen sich nach verschiedenen Methoden in Ketonalkohole überführen. Schon durch Salpetersäure oder Platinmohr gelingt es, Mannit in *Fruktose* zu verwandeln [2]. Besser gelingt die Oxydation nach der Methode von F e n t o n (vgl. $CH_2OH \rightarrow CHO$) durch Behandeln mit 30 % igem **Wasserstoffsuperoxyd und einer konzentrierten Ferrosulfatlösung** unter Eiskühlung. So geht d-Arabit in eine *Araboketose* über, die durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin als Methylphenylosazon isolierbar ist, ein Produkt, das aus Arabinose selbst nicht zu erhalten ist [3]. Die b e s t e O x y d a t i o n s m e t h o d e ist die von E. F i s c h e r für Aldosen zuerst angewandte mittels **Bleisuperoxyd und verdünnter Salzsäure** (sp. G. 1,095) unter Kühlung. Die entstehenden Ketosen werden ebenfalls am sichersten durch die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin erkannt und isoliert. Xylit liefert so *Xyloketose,* Adonit *Riboketose*, Dulcit i-*Tagatose* [4]. Nur Erythrit wird besser nach der F e n t o n schen Methode in *Erythrulose* übergeführt.

Endlich lassen sich Ketosen nach einem sehr interessanten biochemischen Verfahren darstellen, mit Hilfe des sogenannten S o r b o s e b a k t e r i u m s, Bacterium xylinum, nach B e r t r a n d [5].

Darstellung von Ketosen mittels des Bakterium xylinum. Um Sorbit z. B. in *Sorbose* überzuführen, verfährt man folgendermaßen: Vogelbeersaft (spez. Gew. 1,05—1,06) impft man, nachdem die alkoholische Gärung der vergärbaren Zucker vollendet ist, mit einer Reinkultur von Bacterium xylinum, läßt bei 30° stehen, bis das Maximum des Reduktionsvermögens erreicht ist, klärt mit Bleiacetat, fällt alles Blei durch Schwefelsäure genau aus und konzentriert das neutrale Filtrat im Vakuum. Ausbeute bis 80 % des vorhandenen Sorbits. Zweckmäßig kann man natürlich auch reinen Sorbit verwenden [6]. Mannit ist auf diese Weise in *Fruktose* überführbar, Arabit in l-*Araboketose* [7], Erythrit in *Erythrulose* [8] und für die Gewinnung reinen *Dioxyacetons* aus Glyzerin ist die Methode von präparativer Bedeutung.

Oxydation des Glyzerins zu Dioxyaceton. Eine 5—6 % Glyzerin enthaltende Bouillon wird mit dem Sorbosebakterium behandelt und die Kultur bei dem Maximum des Reduktionsvermögens unterbrochen. Man preßt ab, konzentriert das Filtrat im Vakuum, ver-

[1]) D e c k e r, B. 36, 2568 (1903); P i c t e t und P a t r y, B. 35, 2534 (1902).
[2]) D a f e r t, B. 17, 228 (1884). [3]) N e u b e r g, B. 35, 962 (1902).
[4]) N e u b e r g, B. 35, 2626 (1902). [5]) B e r t r a n d, C. r. 122, 900 (1896), C. 1896 I 1201.
[6]) L o b r y d e B r u y n, R. 19, 3 (1900). [7]) B e r t r a n d, C. r. 126, 762 (1898).
[8]) B e r t r a n d, Bl. [3] 23, 681 (1900).

setzt den gummiartigen Rückstand mit einem Gemisch von 5—6 Vol. Alkohol und 2 Vol. Äther, dampft ein und saugt die kristalline Masse ab. Aus 100 g Glyzerin $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ erhält man 20—25 g kristallisiertes (bimolekulares) *Dioxyaceton*[1] $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Nach der älteren Methode von E. Fischer läßt sich dasselbe Keton gewinnen durch die Einwirkung dampfförmigen Broms auf die trockne Bleiverbindung des Glyzerins[2].

Die zyklischen Zuckerarten der Inositgruppe sind bisher noch nicht in einfache Ketone überführbar gewesen. Quercit gibt beim Behandeln mit Brom und Wasser ein Produkt, das vielleicht ein Diketon oder Ketonalkohol ist, da es mit Phenylhydrazin ein Osazon liefert[3]. Inosit, ebenso wie der offenbar stereoisomere Cokosit, werden durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat oxydiert zu *Rhodizonsäure*[4] $C_6(OH)_2 : O_2 : O_2$.

4. Ketonalkohole, Aldehydalkohole → Diketone, Ketonaldehyde.

Alle α-Oxyaldehyde, α-Oxyketone und die entsprechenden α-gebromten und amidierten Aldehyde und Ketone werden durch **Phenylhydrazin** oxydiert:

$$\begin{matrix}-CHOH\\ |\\ -CO\end{matrix} + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = \begin{matrix}-C:N \cdot NHC_6H_5\\ |\\ -C:N \cdot NHC_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O + H_2$$

Der frei werdende Wasserstoff wird von einem dritten Molekül Phenylhydrazin fixiert, das in Anilin und Ammoniak gespalten wird. Man erwärmt die betreffende Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin, das in 50 %iger Essigsäure klar gelöst ist, bis zur Abscheidung des entstandenen schwer löslichen *Osazons* auf dem Wasserbade, das dann durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure gespalten werden kann:

$$\begin{matrix}-C:N_2HC_6H_5\\ |\\ -C:N_2HC_6H_5\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}-CO\\ |\\ -CO\end{matrix} + 2\,NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren für die Zuckerarten.

Darstellung von Osazonen. Man erhitzt z. B. 1 T. Glukose mit 2 T. Phenylhydrazin, 2 T. 50 %iger Essigsäure und 20 T. Wasser etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade, wonach die Menge des ausgeschiedenen *Glukosazons* 85—90 % der angewandten Glukose beträgt. Fruktose liefert dasselbe Osazon. Erhitzt man das aus Phenylhydrazin und Benzoylkarbinol leicht erhältliche Hydrazon $C_6H_5 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2OH$ in wäßrig alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin mehrere Stunden im Rohre, so entsteht das *Phenylglyoxalosazon*[5] $C_6H_5 \cdot C(: N_2HC_6H_5) \cdot CH(N_2HC_6H_5)$.

Die Spaltung der Osazone erfolgt außerordentlich leicht durch starke Säuren, doch sind die entstehenden Ketonaldehyde (Osone) oder Diketone nicht immer in einfacher Weise zu isolieren. Bei den Zuckerarten können die Bleiverbindungen der Osone zur Reingewinnung benutzt werden[6].

Eine direkte Oxydation der Aldosen zu *Osonen* ist mit Hilfe von **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat** ausführbar; beispielsweise ist Galaktose so in das *Galaktoson* übergeführt worden, doch geht die Oxydation leicht weiter[7].

---

[1] Bertrand, C. r. 126, 984 (1898) und 129, 341 (1899).
[2] E. Fischer, B. 21, 2635 (1888). [3] Kiliani und Schäfer, B. 29, 1765 (1896).
[4] Hugo Müller, Soc. 91, 1767 und 1780 (1907).
[5] E. Fischer, B. 17, 579 (1884); 20, 821 (1887). [6] E. Fischer, B. 22, 88 (1889).
[7] Morrell und Crofts, Soc. 77, 1219 (1900).

Die Oxydation einfacher Ketonalkohole, die besonders in der aromatischen Reihe leicht zugänglich sind, zu *Diketonen* erfolgt nach verschiedenen Methoden. Benzoin $C_6H_5CO \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ wird beim Erwärmen mit 2 T. starker **Salpetersäure** (1.41) auf dem Wasserbade in 1—2 Stunden vollständig zu *Benzil* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ oxydiert[1]). Auch in der Kälte schon erfolgt die Oxydation, z. B. durch **Fehlings Lösung**[2]).

Beim Anisoin $C_{16}H_{16}O_4$ führt **Salpetersäure** die Oxydation zu *Anissäure* $C_6H_4 \langle {COOH\,(1) \atop (OCH_3)\,(4)}$ herbei; man muß daher eine heiße Lösung von Anisoin in der fünffachen Menge Alkohol (von 70 %) mit einer alkalischen möglichst konzentrierten **Kupferlösung** versetzen, gibt dann das doppelte Volumen Wasser hinzu und löst den Kupferniederschlag durch konzentrierte Salzsäure[3]). Ähnlich muß das Benzfuroin zu *Benzfuril* oxydiert werden, da andere Mittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, nicht brauchbar sind.

Alkalische Kupferlösung* (*Fehlings Lösung*)** *wird hergestellt, indem man 1) 34,64 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ zu 500 ccm auflöst und 2) ebenso 173 g Seignettesalz sowie 50 g Natronhydrat zu 500 ccm und vor dem Gebrauche gleiche Volumina von 1) und 2) mischt. Diese Lösung ist ursprünglich so eingestellt, daß 20 ccm davon 0,1 g Traubenzucker entsprechen. 1 l des Gemisches ist gleich 1,11 g Sauerstoff. Für manche Zwecke kann das Alkali durch andere sehr schwach oder kaum basisch reagierende Stoffe ersetzt werden, durch Soda, Bikarbonat, Ammoniak, Trimethylamin usw., Natriumphosphat, Magnesia[4]). Für andere Zwecke kann das Alkali auch fortbleiben.* ***Kupferacetatlösung, *13,2 g kristallisiertes Kupferacetat in 200 ccm 1 %iger Essigsäure, oxydiert z. B. Glucose rasch beim Kochen[5]).*

Oxydation des Furoins zu Furil. Um das empfindliche Furoin $C_4H_3O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$ zu *Furil* $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$ zu oxydieren löst man es in der zwölffachen Menge heißen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlags eben erforderliche Menge Natronlauge hinzu (Furoin ist eine schwache Säure), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und leitet bei 0° **Luftsauerstoff** hindurch, bis die Lösung schmutzigbraun geworden, fällt mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um[6]).

Der zyklische Ketonalkohol Oxanthranol $C_6H_4 \langle {CO \atop CHOH} \rangle C_6H_4$ wird, ähnlich wie die α-Oxyketone durch Phenylhydrazin, durch **Hydroxylamin** in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure und Erhitzen auf 160—170° oxydiert und in *Anthrachinonoxim* $C_6H_4 \langle {C(:NOH) \atop C(:NOH)} \rangle C_6H_4$ übergeführt[7]). Über eine analoge Wirkung des Hydroxylamins in salzsaurer Lösung, das in der anorganischen Chemie z. B. auf Ferrisalze reduzierend wirken kann[8]), vgl. bei XII. Oxydation zu Chinonen (S. 50).

5. Ein- und mehrbasische Oxysäuren → Ketosäuren.

Von den aliphatischen Oxysäuren läßt sich die Milchsäure $CH_3CH(OH)COOH$ zu *Brenztraubensäure* $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ oxydieren, wenn man ihr Kalziumsalz (20 g) in wäßriger Lösung (1 l Wasser) mit 4 %iger Permanganatlösung (200 ccm) in der Kälte behandelt. Man übersättigt die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure, schüttelt die *Ketosäure* mit Äther aus und destilliert sie[9]).

---

1) Zinin, A. 34, 188 (1840). 2) E. Fischer, A. 211, 215 (1882).
3) Boesler, B. 14, 327 (1881); Mason und Dryfoos, Soc. 63, 1301 (1893).
4) Schaer, Z. anal. Ch. 42, 2 (1903). 5) Barfoed, Z. anal. Ch. 12, 27 (1873).
6) E. Fischer, A. 211, 221 (1882). 7) E. v. Meyer, J. pr. 29, 497 (1884).
8) Haber, B. 29, 2444 (1896). 9) Beilstein und Wiegand, B. 17, 840 (1884).

Mandelsäure bildet beim Behandeln mit Salpetersäure neben kleinen Mengen Benzoësäure wesentlich *Benzoylameisensäure* $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ [1]).

Allgemein werden die Oxysäuren und Polyoxysäuren nach der Methode von Fenton zu Ketonsäuren (oder deren Umwandlungsprodukten) oxydiert, wenn man sie mit **Wasserstoffsuperoxyd** behandelt **bei Gegenwart von Ferrosulfat.** Statt des Peroxyds können auch andere Mittel wie Chlor, Brom, Hypochlorit usw., doch mit geringerem Erfolge, verwandt werden. Die Menge des katalytisch wirkenden Ferrosalzes ist meist ohne wesentlichen Einfluß; doch soll es vor dem Peroxyd zugesetzt werden, von dem so viel verwandt wird, daß einem CHOH ein H_2O_2 entspricht. Mit besonders guter Ausbeute und sehr leicht erfolgt die Oxydation bei Verbindungen, die die Gruppe CHOH — CHOH enthalten. Die Fentonsche Reaktion tritt nicht ein bei Essig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Fumar-, Maleïnsäure, leicht dagegen bei Glykol-, Milch-, Äpfel-, Wein-, Zitronen-, Schleim-, Zuckersäure.

Oxydation von Aepfelsäure zu Oxalessigsäure. Man löst z. B. Äpfelsäure (I) in wenig Wasser, fügt $^1/_8$ Mol. eines Ferrosalzes hinzu, kühlt in der Kältemischung ab und gibt genau ein Mol. Wasserstoffsuperoxyd, eisgekühlt, hinzu. Dann wird unter weiterer guter Kühlung $^1/_{10}$ Vol. konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und wiederholt mit Äther die Lösung ausgeschüttelt. Man erhält 22 % Ausbeute an reiner *Oxalessigsäure* (II) [2]).

$$\text{I } COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{II } COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Um Weinsäure (I) in Dioxymaleïnsäure (II) überzuführen:

$$\text{I } COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH$$
$$\rightarrow \text{II } COOH \cdot C(OH):C(OH) \cdot COOH$$

verfährt man folgendermaßen:

Man löst Weinsäure (I) in wenig Wasser, fügt eine Spur Ferrosalz oder Ferrum reductum ($^1/_{250}$ des Gewichts der Weinsäure) zu, kühlt durch Eis und gibt in kleinen Mengen 1 Mol. Hydroperoxyd hinzu, bis die auftretende dunkelviolette Farbe 2—3 Minuten bestehen bleibt. Dann versetzt man unter Kühlen in einer Kältemischung mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Schwefelsäure (von 10—20 % Anhydridgehalt), läßt einen Tag stehen und erhält eine weiße kristallinische Ausscheidung von *Dioxymaleïnsäure* (II). Diese Säure liefert übrigens beim Erhitzen mit Wasser glatt Glycolaldehyd (III) [3]).

$$\text{II } COOH \cdot C(OH):C(OH) \cdot COOH \rightarrow \text{III } CH_2OH \cdot CHO + 2\,CO_2$$

Die Dioxymaleïnsäure läßt sich durch Schütteln mit **Quecksilberoxyd** in der Kälte oder besser durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser mit 70 % Ausbeute in *Dioxyweinsäure* überführen:

$$COOH \cdot C(OH):C(OH) \cdot COOH \text{ (bez. } COOH \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH) \rightarrow$$
$$COOH \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH \text{ (bez. } COOH \cdot CO \cdot CO \cdot COOH)$$

Bei der Neutralisation mit Soda entsteht das in Wasser fast ganz unlösliche Natriumsalz (Kalium- und Ammoniumsalz sind löslich) [4]). Mit Wasser gekocht liefert die Dioxyweinsäure 97 % *Tartronsäure* $CH(OH)(COOH)_2$.

Die Überführung der mehratomigen Alkohole in *Aldosen* ist bereits in Gruppe IV $CH_2OH \rightarrow CHO$ besprochen (S. 19).

---

[1]) Zincke und Hunäus, B. 10, 1489 (1877).
[2]) Fenton und Jones, Soc. 77, 77 (1900).
[3]) Fenton, Soc. 65, 899 (1894); Chem. N. 73, 194 (1896); C. 1895, I 202.
[4]) Fenton, Chem. N. 70, 302 (1894).

X. Ketone → Laktone.

Der bisher verhältnismäßig selten beobachteten Umwandlung der Ketone in Laktone geht jedenfalls die Bildung eines Superoxyds voran (vgl. den Abschnitt über Superoxyde und Ozonide), das sofort eine der Beckmannschen Umlagerung ähnliche Veränderung erleidet:

$$C - C\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. - C \rightarrow \begin{matrix} C - CO \\ | \\ O - C \end{matrix}$$

Die Oxydation wird bewirkt durch **Carosche Säure (Sulfomonopersäure)**, die hauptsächlich in Form des „trocknen Reagens" angewandt wird. Für dies wie für das „flüssige Reagens" gelten folgende Vorschriften:

Darstellung von Sulfomonopersäure (Caroscher Säure). 10 g Kaliumpersulfat werden mit 11 g konzentrierter Schwefelsäure verrührt und nach 10 Minuten mit 30 g gepulvertem Kaliumsulfat verrieben, bis ein ganz trocknes Pulver entstanden ist, das, verschlossen aufbewahrt, haltbar ist. Das flüssige Reagens (für die Oxydation des Kampfers) wird bereitet, indem man Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, die mit einem Mol. Wasser versetzt ist, verreibt[1]). *Die Sulfomonopersäure H_2SO_5 $SO_2{-O\cdot OH \atop -OH}$ (oder $H_2S_2O_9$) entsteht bei der Einwirkung von Persulfaten auf konzentrierte Schwefelsäure bei 0°. $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$. Die durch Verdünnen erhaltene Lösung ist ziemlich haltbar und entfärbt verdünnte Permanganatlösung nicht. Über die Bestimmung des Wirkungswertes vgl. bei den Persulfaten Gruppe XIV und Gruppe XVII.*

Menthon kann man mit diesem Oxydationsmittel in das ε-*Lakton* der *1,6-Dimethyloktan-3-olsäure* umwandeln, Tetrahydrokarvon in das ε-Lakton des *5-Isopropylheptan-2-olsäure.*

CH₃-Ring: Menthon (Ring mit CH_3, CH_2, CO, C_3H_7) → Lakton (Ring mit CH_3, CH_2, CO, O, C_3H_7), Tetrahydrokarvon (Ring mit CH_3, CO, CH_2, C_3H_7) → Lakton (Ring mit CH_3, O, CO, CH_2, C_3H_7)

Menthon Tetrahydrokarvon

Oxydation des Menthons durch Carosche Säure. Aus 38 g Persulfat dargestelltes trocknes Reagens wird mit Eiswasser abgekühlt und unter Umrühren mit 15 g Menthon versetzt (Temperatur nicht über 20°). Nach 24 Stunden versetzt man mit Wasser, äthert aus, wäscht die Ätherlösung mit Bikarbonat und verdünnter Natronlauge und destilliert. Die Fraktion 137—140° bei 15 mm Druck erstarrt zu dem *Lakton*, das übrigens mit viel besserer Ausbeute erhalten wird, wenn das Reagens vorher mit Eisessig versetzt wird.

Genau so gelingt die Oxydation des Tetrahydrokarvons und in ähnlicher Weise mit dem flüssigen Reagens die des Kampfers zu dem Kampfolid von Haller[2]).

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right. \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle O$$

In manchen Fällen sind die Ester der zu den Laktonen gehörigen

[1]) Baeyer und Villiger, B. 32, 3628 (1899).
[2]) Baeyer und Villiger, B. 32, 3628 (1899); 33, 860 (1900).

Oxysäuren mit besserer Ausbeute darstellbar, als diese selbst, z. B. beim Suberon, das in den Äthylester der ζ-*Oxyönanthylsäure* übergeht.

Oxydation des Suberons. Man mischt 50 g Persulfat mit 150 g Schwefelsäuremonohydrat und 100 g Alkohol und tropft innerhalb einer Viertelstunde 10 g Suberon zu. Nach zweistündigem Stehen in Eis gibt man Eis und Wasser hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen *Suberonsuperoxyd* (2,1 g) ab und entzieht dem Filtrat durch Äther den obigen Ester (6,2 g)[1].

$$CH_2 \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rightarrow CH_2 \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Suberon — ζ-Oxyönanthylsäureester.

Ähnlich verhält sich nach Windaus[2]) das Cholestandion $C_{27}H_{42}O_2$, das in essigsaurer Lösung mit **Ammoniumpersulfat** eine *Oxyketokarbonsäure* $C_{27}H_{44}O_4$ liefert.

Zu dieser Gruppe von Oxydationen gehört auch die Umwandlung des Kampferchinons $C_8H_{14} \langle {CO \atop CO}$ in das *Kampfersäureanhydrid* $C_8H_{14} \langle {CO \atop CO} \rangle O$, die durch verschiedene andere Mittel bewirkt wird.

Das ganz außerordentlich leicht oxydable Chinon geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in *Kampfersäureanhydrid* über, indem sich die gelbe Lösung entfärbt. Nach dem Eindampfen fällt man durch Wasser. Diese merkwürdige Oxydation, die auch durch andere Mittel wie Braunstein usw. leicht bewirkt wird, ist nach Ansicht des Entdeckers der Reaktion auf den Sauerstoffgehalt des Zinkstaubs zurückzuführen[3]). Wahrscheinlicher dürfte indessen sein, daß das Auftreten des Anhydrids bei dem geschilderten Reduktionsverfahren auf eine Verunreinigung des Chinons mit Anhydrid zurückzuführen ist[4]).

XI. CH → C(OH).

1. Hydroxylierung aliphatischer Verbindungen mit tertiärem Kohlenstoff.

Die direkte Oxydation aliphatischer Säuren zu Oxysäuren gelingt nur bei solchen mit tertiärem Kohlenstoff, wie zuerst von R. Meyer[5]) an der Cuminsäure und der Isobuttersäure beobachtet wurde. Behandelt man diese Säuren in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Permanganat, so entstehen als Hauptprodukte der Reaktion Oxysäuren, aus Isobuttersäure *Oxyisobuttersäure* (I), aus Cuminsäure *Oxyisopropyl-benzoësäure* (II)

$$\text{I } (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH \text{ und II } (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

[1]) Baeyer und Villiger, B. 33, 863 (1900).
[2]) Windaus, B. 37, 2027 (1904). [3]) O. Aschan, B. 30, 657 (1897).
[4]) Manasse, B. 30, 661 (1897). [5]) R. Meyer, A. 219, 240 (1883).

Bei der Oxydation des m-Cymols erfolgt in der aliphatischen Seitenkette die gleiche Hydroxylierung, es entsteht m-Oxyisopropyl-benzoësäure[1]). Hydrotropasäure gibt ebenso *Atrolaktinsäure*[2]) $C_6H_5 \cdot C(OH)\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$. Auch durch Salpetersäure kann eine solche Oxydation erzielt werden. Isocapronsäure (I) wird durch 126stündiges Kochen mit konz. Salpetersäure in das Lakton einer *Methyloxyglutarsäure* (II) verwandelt:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{II} \quad \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \text{ (C–O–CO Ring)}$$

während durch Oxydation mit Permanganat das *Isocaprolakton*

$$(CH_3)_2 \cdot C - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \text{ (C–O–CO Ring)}$$

entsteht. Isovaleriansäure (I) wird ebenso durch 14tägiges Kochen mit konz. Salpetersäure zu *Methyläpfelsäure* (II) oxydiert[3]):

$$\text{I} \quad (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \text{II} \quad \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit tertiärem Kohlenstoff können manchmal leicht oxydiert werden, z. B. Methyldiäthylmethan beim Schütteln mit Permanganat in der Kälte. Hierbei tritt rasche Entfärbung ein, so daß Permanganat nicht immer als diagnostisches Reagens für Doppelbindungen zu brauchen ist[4]).

2. Triphenylmethangruppe.

Triphenylmethan sowie dessen einfache Substitutionsprodukte werden am besten durch **Chromsäure** in die zugehörigen Karbinole übergeführt, für den analogen Übergang der Leukoverbindungen dieser Gruppe in die zugehörigen Farbstoffe können dagegen je nach der Art der Substituenten die verschiedenartigsten Mittel Verwendung finden.

Oxydation von Triphenylmethan und Trinitrotriphenylmethan. Triphenylmethan löst man in der fünffachen Menge Eisessig und oxydiert mit einem Überschuß von Chromsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser Kristalle abscheidet, die beim Kochen nicht mehr schmelzen. 85—90 % Ausbeute an *Triphenylcarbinol*[5]). Trinitrotriphenylmethan geht am besten in *Trinitrotriphenylkarbinol* über, wenn man 2 g des ersteren in 60 ccm Eisessig löst und mit 2 g Chromsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, 0,2 g Schwefelsäure und wenig Wasser, kurze Zeit auf 100° erhitzt. Der Schwefelsäurezusatz ist nötig, weil sonst die Reaktion sehr viel länger dauert. Ausbeute 90 %[6]).

---

[1]) Wallach, A. 275, 159 (1893).

[2]) Ladenburg und Rügheimer, B. 13, 374 (1880).

[3]) Bredt, B. 13, 748 (1880); 14, 1780 (1881).

[4]) Zelinsky und Zelikow, B. 34, 2865 (1901). Vgl. auch den Abschnitt über Doppelbindung in vorliegendem Werke.

[5]) E. und O. Fischer, B. 14, 1944 (1881).

[6]) E. und O. Fischer, A. 194, 256 (1898); B. 37, 3356 (1904); Gomberg, B. 37. 1639 (1904).

Auch durch Einleiten von Luft in die mit alkoholischer Natronlauge versetzte Benzollösung des Trinitrotriphenylmethans und gewisser Derivate kann man leicht die Karbinole erhalten[1]).

In der Technik werden gewisse Farbstoffe der Triphenylmethanreihe nicht durch Oxydation der reinen Leukobasen dargestellt, sondern durch direktes Zusammenoxydieren der verschiedenen den Farbstoff bildenden Komponenten, wobei intermediär die Leukoverbindungen entstehen. Vor allem gewinnt man so *Rosanilin* und *Pararosanilin*, ersteres durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, letzteres aus einem Gemisch von Anilin und p-Toluidin. Als Oxydationsmittel dient **Arsensäure oder Nitrobenzol,** im Kleinen auch sehr gut **Quecksilberchlorid.** Bei dem Arsensäureverfahren (Medlock, Nicholson, Girard und de Laire 1860) werden etwa gleiche Teile Anilin, o- und p-Toluidin mit sirupdicker Arsensäure (sp. Gew. 2,06) auf 170—180° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser unter Druck ausgelaugt und die Arsensäure bez. arsenige Säure durch Zusatz von Kalk z. T. neutralisiert. Der Farbstoff wird dann durch Kochsalz ausgesalzen.

Bei dem Nitrobenzolprozeß (Coupier 1869), der in ähnlicher Weise unter Zusatz von etwas Eisen und Salzsäure ausgeführt wird, wobei Eisen als Sauerstoffüberträger wirkt, beteiligt sich das Nitrobenzol selbst nicht an der Rosanilinbildung, sondern scheint in indulinartige Farbstoffe überzugehen.

Der Vorgang ist offenbar der, daß p-Toluidin (I) zunächst zu p-Aminobenzaldehyd (II) oxydiert wird, der mit 2 Mol. Anilin sich zu Triaminotriphenylmethan (III) kondensiert, woraus schließlich durch Oxydation das Karbinol (IV) und danach der Farbstoff ensteht.

$$\text{I}\ C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} \longrightarrow \text{II}\ C_6H_4{<}^{COH}_{NH_2} \longrightarrow \text{III}\ \underset{\displaystyle H}{C}\cdot(C_6H_4NH_2)_3 \longrightarrow \text{IV}\ \underset{\displaystyle OH}{C}\cdot(C_6H_4NH_2)_3$$

Ähnlich bilden sich Farbstoffe der Aurinreihe, wenn man Formaldehyd mit Phenolen oder Phenolkarbonsäuren durch konz. Schwefelsäure kondensiert und unter gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels, wie **Natriumnitrit,** das entstandene Methan zu einem *Aurin* oxydiert[2]).

Die Oxydation reiner Leukobasen zu den Farbstoffen erfolgt am besten in verdünnter, schwach schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch **Braunstein oder Bleisuperoxyd.** Leukomalachitgrün $C_6H_5\cdot CH\cdot[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ wird in der berechneten Menge Salzsäure gelöst und in verdünnter Lösung mit geschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt. Darauf wird das Blei durch Natriumsulfat entfernt und aus dem Filtrat das *Malachitgrün* durch Kochsalz und Chlorzink gefällt. Ebenso verläuft die Oxydation durch Braunstein[3]). Zahlreiche Farbstoffe der Gruppe sind auf diesem Wege, auch technisch, hergestellt worden, so z. B. die Farbstoffe der Patentblaugruppe, indem man die Sulfosäuren (oder deren Magnesiumsalze) der Methankörper durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydiert[4]).

$$SO_3mg\cdot C_6H_2{<}^{OH}_{SO_3H}{-}CH:[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 \longrightarrow SO_3mg\cdot C_6H_2{<}^{OH}_{SO_3}{-}C{<}^{C_6H_4N(C_2H_5)_2}_{C_6H_4N(C_2H_5)_2}$$

Leukopatentblau — Patentblau

[1]) O. Fischer und G. Schmidt, C. 1904, I 461.
[2]) Geigy, D. R. P. 49970 (1889); Caro, B. 25, 939, 2675 (1892).
[3]) E. und O. Fischer, B. 12, 796 (1879).
[4]) Höchster Farbwerke D. R. P. 70537 (1892); Fritsch, B. 29, 2290 (1896); E. und H. Erdmann, A. 294, 376 (1897).

Andere Farbstoffe oxydiert man mit **Chloranil**, wie z. B. p-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan[1], einige oxydieren sich nur mit Chloranil, nicht mit Bleisuperoxyd, z. B. die Acetylverbindung der durch Kondensation von p-Nitrodimethylamidobenzhydrol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ und p-Toluidin entstehenden Leukobase[2]. Ähnlich günstige Erfahrungen mit Chloranil gegenüber dem Bleisuperoxyd machten v. Miller und Plöchl[3]. Andererseits ist ein Übelstand, daß die Produkte öfter chlorhaltig werden und das entstehende Tetrachlorhydrochinon entfernt werden muß.

Zur Darstellung des Chloranils vgl. XII. 2 (S. 49). Dies für die Technik wegen seiner Kostspieligkeit kaum verwendbare Oxydationsmittel wirkt vermöge seines leichten Übergangs in Tetrachlorhydrochinon: $C_6Cl_4O_2 + H_2O = C_6Cl_4(OH)_2 + O$

Häufig lassen sich Leukobasen mit freien Amidogruppen nur schlecht oxydieren, man führt sie dann durch Acetylieren zuerst in Acetylverbindungen über, die dann ganz glatt durch die obigen Superoxyde oxydiert werden, z. B. beim *o-Aminobittermandelölgrün*[4], beim Tetramethyldiaminodiphenyl-aminotolylmethan[5]. Es gelingt auch die Oxydation der freien Aminoverbindungen direkt, wenn man ein Verdünnungsmittel, besonders Aceton, anwendet bei Gegenwart von viel Kochsalz und verdünnter Essigsäure oder Oxalsäure[6].

Gewisse Leukobasen können durch **Eisenchlorid** oxydiert werden, z. B. wenn man die Leukobase aus Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Methylketol in konz. Salzsäure löst und unter Kochsalzzusatz Eisenchloridlösung zutropfen läßt, bis keine weitere Abscheidung erfolgt; ebenso die Base aus dem Michlerschen Hydrol und B_3-P_2-dimethylindol[7].

3. Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Phenolen. Phenole → mehrwertige Phenole.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe direkt zu hydroxylieren ist früher nur in untergeordnetem Maße gelungen. Friedel und Crafts erhielten bei der Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Benzol und Aluminiumchlorid *Phenol*[8]. In kleiner Menge wird es durch **Ozon** gebildet, besonders bei längerer Einwirkung im Sonnenlicht[9], ja sogar schon beim Schütteln von Benzol mit Natronlauge und Luft[10]. **Palladiumwasserstoff** erzeugt ebenfalls Phenol, insofern als der bei der Oxydation des darin gebundenen Wasserstoffs naszierende Sauerstoff wirksam wird, wohl durch Vermittlung von **Wasserstoffsuperoxyd**[11]. Dies letztere Oxydationsmittel selbst liefert ebenfalls direkt etwas Phenol, aus Naphthalin *Naphthol*, aus Anthracen viel *Anthrachinon*[12]. Größere Mengen *Phenol* entstehen aus Benzol nach der Methode von Fenton (vgl. IX. CHOH → CO S. 38) durch Oxydation mit **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat.** 10 g Benzol, mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd, das auf 500 ccm verdünnt war,

[1] O. Fischer, B. 14, 2523 (1881). [2] Nölting, B. 24, 3137 (1891).
[3] v. Miller und Plöchl, B. 24, 1707 (1891).
[4] O. Fischer und Schmidt, B. 17, 1891 (1884). [5] Nölting, B. 24, 3131 (1891).
[6] Höchster Farbwerke, D. R. P. 70905 (1893).
[7] Bayer & Co., D. R. P. 121837 (1901), 127245 (1901).
[8] Friedel und Crafts, C. r. 86, 884 (1878).
[9] Nencki und Giacosa, H. 4, 339 (1880); Leeds, B. 14, 975 (1881).
[10] Radziszewski, J. pr. 23, 96 (1881).
[11] Hoppe-Seyler, B. 12, 1551 (1879) und Leeds, B. 14, 976 (1881).
[12] Leeds, B. 14, 1382 (1881).

und 1,5 g Ferrosulfat auf 45° erhitzt, lieferten nach mehrstündigem Stehen 15 % des angewandten Benzols an *Phenol*, daneben 3,5 g reines *Brenzkatechin*[1]).

Dasselbe Oxydationsgemisch oxydiert Oxyaldehyde zu *Dioxyaldehyden*; p-Oxybenzaldehyd liefert *Protokatechualdehyd*, Salicylaldehyd *2,3-Dioxybenzaldehyd* neben weniger *Resorcylaldehyd*[2]).

Auch mittels der Grignardschen Synthesen (vgl. diese) sind Kohlenwasserstoffe und Derivate hydroxylierbar. Man führt zunächst Halogen ein, setzt die Halogenverbindung mit Magnesium um und leitet in die so erhaltene Lösung trockne, kohlensäurefreie Luft oder reinen Sauerstoff. Durch Zersetzung mit Wasser wird nun Phenol gebildet:

$$C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot MgBr \rightarrow C_6H_5OH.$$

Ebenso lassen sich o- und p-Bromtoluol, Bromanisol, Bromnaphthalin usw. in die entsprechenden Phenole umwandeln. 5—10 % Ausbeute[3]). Chlorzyklohexan $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CHCl$ geht in *Hexahydrophenol* $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CH(OH)$ über[4]).

Werden die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch bestimmte Gruppen beweglicher, so gelingt die Oxydation leichter. Trinitrobenzol wird in der Siedehitze bei Gegenwart von Soda durch **Ferrizyankalium** zu *Pikrinsäure* oxydiert, die beim Ansäuern ausfällt. m-Dinitrobenzol liefert nur in kleiner Menge *Dinitrophenol*, Nitrobenzol wird nicht angegriffen[5]).

Eine merkwürdige Oxydation dagegen erleidet das Nitrobenzol durch gelindes Erwärmen mit feingepulvertem, trocknem **Ätzkali**. Die Mischung färbt sich nach einigem Stehen zunächst rot und bei gelindem Erwärmen auf 60—70° ist nach zwei Stunden die Oxydation beendet. Aus 20 ccm Nitrobenzol erhält man 11 ccm zurück, die verbrauchten 9 ccm liefern 5 g *o-Nitrophenol* = 45 % der Theorie. Da die Reaktion auch in der Wasserstoffatmosphäre vor sich geht, so ist es nicht der Luftsauerstoff, der die Oxydation bewirkt. α-Nitronaphthalin gibt ebenso *α-Nitro-β-naphthol*, m-Nitrotoluol *Nitro-o-Kresol* $C_6H_3\overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{OH} \cdot \overset{(3)}{NO_2}$, m-Dinitrobenzol in Benzolverdünnung *Dinitrophenol* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{NO_2} \cdot \overset{(3)}{NO_2} \cdot \overset{(4)}{OH}$, m-Nitrochlorbenzol *2-Nitro-6-chlorphenol-1*[6]).

Nitriert man Benzol oder Benzolderivate **bei Gegenwart von Quecksilber** oder dessen Salzen, so findet gleichzeitige Hydroxylierung statt. 400 g Benzol mit 50 g Mercurinitrat und 625 g Salpetersäure (sp. Gew. 1,39) behandelt, gibt neben *Pikrinsäure* 38 % *o-Nitrophenol*; bei der doppelten Menge derselben Salpetersäure entstehen 380 g *Pikrinsäure*, 160 g Nitrobenzol und 2 g *o-Nitrophenol*. Naphthalin gibt neben andern Produkten 12 % *Nitronaphthole*, Chinolin *Nitrooxychinolin*[7]).

Phenole werden weiter hydroxyliert durch **Schmelzen mit Ätznatron** (nicht Ätzkali). Man erhält aus Phenol wesentlich *Resorcin* und besonders reichlich

---

1) Cross, Bevan und Heiberg, B. 33, 2015 (1900).
2) Sommer, C. 1904, II 1631.
3) Bodroux, C. r. 136, 158 (1903); Bl. [3] 31, 33 (1904).
4) Bouveault, Bl. [3] 29, 1049 [1903]. 5) Hepp, A. 215, 353 (1882).
6) Wohl, B. 32, 3486 (1899), Griesheim-Elektron D. R. P. 116790 (1899).
7) Wolffenstein und Böters D. R. P. 194883 (1908).

Phloroglucin [1]. Auch im Tierkörper wird Benzol bez. Phenol höher oxydiert. und zwar zu *Brenzkatechin* und *Hydrochinon* [2].

Auch eine neutrale oder saure Lösung von **Sulfomonopersäure** oder **Kaliumpersulfat** führt Phenol in *Brenzkatechin* (30 %) und etwas *Hydrochinon* (12.5 %) über, ebenso Nitrophenole in *Nitrobrenzcatechine* [3]. Ebenso p-Kresol in *Homobrenzkatechin*. p-Oxybenzoësäure in *Protokatechusäure* [4].

4. Hydroxylierungen in der Anthrachinonreihe.

Ganz außerordentlich leicht finden Oxydationen in der Gruppe des Anthrachinons statt, besonders wenn schon Hydroxyle im Molekül vorhanden sind. So liefert die Anthrachinonsulfosäure (2) (I) beim **Schmelzen mit Ätzkali** *1,2-Dioxyanthrachinon (Alizarin)* (II) [5], die Disulfosäuren ebenso bei höherer Temperatur *Trioxyanthrachinone* (III):

I (CO / CO, $\cdot SO_3H$) → II (CO / CO, $\cdot OH$) → III (CO OH / CO, $\cdot OH$)

Die 2,6-Disulfosäure geht in *1,2,6-Trioxy-* und die 2,7-Disulfosäure in *1,2,7-Trioxyanthrachinon* über [6]. (Flavopurpurin bez. Anthrapurpurin.)

Viel glatter ist indessen der Verlauf, wenn der Schmelze von vornherein **Kaliumchlorat** zugesetzt wird. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ, z. B. beim *Alizarin* [7].

Erhitzt man das Alizarin mit **Arsensäure** oder gewissen anderen Oxydationsmitteln wie **Braunstein und Schwefelsäure**, so erhält man *Purpurin* [8], ja das Purpuroxanthin geht schon durch Kochen mit wäßriger Kalilauge in diesen Farbstoff über [9]. Endlich entsteht dieselbe Verbindung durch Oxydation des Chinizarins (1,4-Dioxyanthrachinon) mit Braunstein und Schwefelsäure bei 160° [10].

Alizarin (CO OH / OH / CO) → Purpurin (CO OH / OH / CO OH) ← Purpuroxanthin (CO / OH / CO OH)

Auffällig ist bei der letztgenannten Reaktion, daß das Chinizarin als 1,4-Dioxyderivat weiter hydroxyliert wird und nicht in ein Chinon übergeht (Formel s. u.).

Außerordentlich wichtig für die Erweiterung dieses Oxydationsgebietes war die Beobachtung Bohns in der badischen Anilin- und Sodafabrik, daß

[1] Barth und Schreder, B. 11, 1332 (1878).
[2] Baumann und Preusse, H. 3, 156 (1879); 5, 342 (1881); 6, 189 (1882); Nencki und Giacosa, H. 4, 335 (1880).
[3] Bamberger und Czerkis, J. pr. 68, 480, 486 (1903).
[4] Schering, D. R. P. 81068, 81298 (1895).
[5] Perkin, B. 9, 281 (1876); Liebermann, A. 183, 149 (1876).
[6] Caro, B. 9, 682 (1876); Schunck und Römer, B. 9, 679 (1876).
[7] Koch 1873. Vgl. Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. 3, 777.
[8] de Lalande, C. r. 79, 669 (1874).
[9] Rosenstiehl, C. r. 79, 764 (1874). [10] Baeyer und Caro, B. 8, 152 (1875).

rauchende Schwefelsäure die niedrig hydroxylierten Anthrachinone in Polyoxyanthrachinone umzuwandeln vermag. Es ist gelungen, diese sich sonst als Nebenwirkung äußernde Oxydationswirkung des Schwefeltrioxyds technisch zur Hauptreaktion zu machen.

Danach geht das Alizarinblau in *Tri-* und *Tetraoxyanthrachinolinchinon* über *(Alizarinblaugrün, Alizaringrün)* [1]).

Bei der genaueren Untersuchung der Bohnschen Reaktion zeigte sich, daß sie bei den verschiedensten Oxyanthrachinonen ausführbar ist, die ein Hydroxyl in α-Stellung enthalten. Rauchende Schwefelsäure von 70—80 % Anhydridgehalt wirkt schon bei niedriger Temperatur ein; es bildet sich aus Alizarin zunächst der Schwefelsäureester des *Chinalizarins*, bei dessen Verseifung *Chinalizarin* oder *Alizarinbordeaux* entsteht. Chinizarin liefert so dasselbe Chinalizarin [2]).

CO OH / OH / CO → OH OH / OH / OH ← OH CO / OH CO

Alizarin   Chinalizarin   Chinizarin

Leichter und glatter verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Borsäure, wobei als Zwischenprodukte Borsäureester entstehen, die vermöge ihrer größeren Stabilität bei höherer Temperatur zu arbeiten und die rauchende Säure durch gewöhnliche konzentrierte zu ersetzen gestatten [3]).

Setzt man noch Oxydationsmittel hinzu, wie Braunstein oder Arsensäure, so kann man in obige Alizarinbordeaux' noch weitere Hydroxylgruppen einführen, man gelangt zu den *Alizarinzyaninen*, wertvollen Beizenfarbstoffen. Intermediär entstehen dabei *Dichinone*, die bei der Reduktion durch schweflige Säure in die *Cyanine* übergehen. So erhält man aus Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux) *Pentaoxyanthrachinon* (Alizarinzyanin):

OH CO OH / OH / OH CO → O CO OH / OH / O CO → OH CO OH / OH / OH CO OH

Alizarinbordeaux   Dichinon   Alizarinzyanin

Anthragallol (1,2,3-Trioxyanthrachinon) gibt besonders gut *1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon* in konz. Schwefelsäure durch Braunstein, Persulfate oder Salpetersäure und bei Gegenwart von Borsäure [4]). 1,5-Diaminoanthrachinon geht ebenso in *Diaminoanthrarufin* neben *Diaminoanthrachryson* über [5]):

---

[1]) B. A. S. F. (R. Bohn) D. R. P. 46654 (1888); Gräbe, B. 23, 3739 (1890); B. 24, 2297 (1891); Gräbe und Philips, A. 276, 21 (1893).

[2]) Gattermann, J. pr. 43, 246 (1891); 44, 103 (1891).

[3]) Bayer & Co., D. R. P. 64418, 65182 (1890), 65375, 65453, 67061, 67063, 69013 (1891), 69388 (1892), 97674 (1898), 102638 (1899).

[4]) Bayer & Co., D. R. P. 102638 (1899).

[5]) Bayer & Co., D. R. P. 106034 (1899).

CO NH_2 → OH NH_2 → OH CO NH_2 OH

NH_2 CO — NH_2 OH — OH NH_2 CO OH

1,5-Diaminoanthrachinon — Diaminoanthrarufin — Diaminoanthrachryson

Auch *Hexaoxyanthrachinone* können gebildet werden, z. B. aus Anthrachryson und Oxychrysazin; die Konstitution dieser steht aber noch nicht fest.

Auch in das nicht hydroxylierte Anthrachinon und dessen Derivate lassen sich direkt Hydroxylgruppen einführen, wenn man sie mit **konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit Persulfaten**[1]) **bei Gegenwart von Quecksilbersalzen mit salpetriger Säure** behandelt. Beim Erwärmen bis auf 180° erhält man aus Anthrachinon direkt *Chinizarin*; setzt man gleichzeitig Arsensäure oder Phosphorsäure zu, so entsteht direkt *Purpurin* oder dessen Sulfosäure. Bei Gegenwart von Borsäure und Quecksilbersalzen gelingt die Oxydation schon mit Schwefelsäure von 45°/₀ SO_3 unter gleichzeitiger Sulfurierung des *Purpurins*[2]).

Diese für das Anthrachinon gültigen Oxydationsmethoden sind dann auch auf andere ähnliche Ringsysteme übertragen worden. Oxynaphtazenchinon kann man durch die oxydierende Kalischmelze oder durch Oxydieren mit Schwefelsäure bei Anwesenheit von Borsäure in *Dioxynaphthazenchinon* überführen[3]).

5. Hydroxylierung heterozyklischer Verbindungen.

In der Chinolinreihe läßt sich die Oxydation des Chinolins zu *Carbostyril*, wenn auch nicht mit sehr guter Ausbeute, durch **unterchlorige Säure** bewirken. Bringt man zu einer Lösung dieser Säure, erhalten aus einer wäßrigen Chlorkalklösung und überschüssiger Borsäure, Chinolin, so kann man nach kurzer Zeit aus der Reaktionsmasse das gebildete *Carbostyril* isolieren, wenn man die Flüssigkeit nach Behandlung mit schwefliger Säure mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Soda wäscht und das Lösungsmittel abdunstet[4]). Über die Oxydation des Pyridin- und Chinolinjodalkylats zu Pyridonen bez. Chinolonen vgl. CHOH → CO (S. 34).

Phenanthridin (I) wird durch die üblichen Oxydationsmittel nicht verändert, nur durch eine siedende **Chlorkalklösung bei Gegenwart von Kobaltnitrat** tritt Oxydation zu *Phenanthridon* (II) ein:

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - N \end{array} \quad\rightarrow\quad \text{II}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - NH \end{array}$$

Dieselbe Gruppierung findet sich auch im Akridin (I), das durch das gleiche Oxydationsmittel ebenfalls gut zu *Akridon* (II) oxydiert wird[5]):

$$\text{I}\ C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CH \\ | \\ N \end{array}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow \text{II}\ C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CO \\ NH \end{array}\right\rangle C_6H_4$$

[1]) Wacker, J. pr. 54, 88 (1896).

[2]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 153 129 (1904); 172 688 (1906).

[3]) Deichler und Weizmann, B. 36, 719 (1903).

[4]) Erlenmeyer und Rosenhek, B. 18, 3295 (1885). Einhorn und Lauch, B. 19, 55 (1886).

[5]) Pictet und Patry, B. 26, 1962 (1893).

Behandelt man Oxyurazil in wäßriger Lösung mit Brom bis zur bleibenden Rotfärbung, so erhält man quantitative Ausbeute an *Isodialursäure*[1]):

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CH\end{matrix}\right\rangle C(OH) \rightarrow CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-C(OH)\end{matrix}\right\rangle C(OH) \rightarrow CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CHOH\end{matrix}\right\rangle CO$$

Auch Furfurol läßt sich direkt hydroxylieren, wenn es mit **Sulfomonopersäure oder Wasserstoffsuperoxyd** behandelt wird. Man erhält zwei verschiedene *Oxyfurfurole*, im ersten Falle das symmetr. Oxyfurfurol der Formel[2])

$$\begin{matrix} & CH - CH & \\ & \| \quad\quad \| & \\ OH\cdot & C - O - C & \cdot CHO\end{matrix}$$

XII. Oxydation zu Chinonen und chinoiden Verbindungen.

1. CH → CO; Oxydation von Kohlenwasserstoffen usw. (S. 48).

2. Oxydation von Aminen und Phenolen zu Chinonen (Chinhydronen S. 49).

3. Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen, Chinondiiminen. — Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen (S. 51).

4. Bildung von Indophenolen, Indoanilinen, Indaminen (S. 53).

5. Bildung von Chinonen usw., die die Chinongruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone) S. 55).

1. CH → CO; Oxydation von Kohlenwasserstoffen usw.

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe sind, abgesehen von den mehrkernigen Verbindungen, nicht leicht direkt zu Chinonen oxydierbar. Étard[3]) hat beobachtet, daß die Chromylchloridverbindung des Benzols beim Zersetzen mit Wasser *Chinon* liefert. Kempf fand, daß Benzol, in 10%iger wäßriger Schwefelsäure suspendiert, mittels einer schnell rotierenden Bleianode gut zu Chinon oxydiert werden kann, wobei intermediär **Bleisuperoxyd** entsteht, das die Oxydation bewirkt[4]). Direkt und leicht überführbar ist Benzol durch **Silbersuperoxyd** bei Gegenwart von Salpetersäure. Dasselbe wird erreicht durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Kaliumpersulfatlösung

$$Ag_2\,S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2\,SO_4 + Ag_2O_2.$$

Da das Superoxyd immer wieder regeneriert wird, so lange Persulfat vorhanden, so reicht eine kleine Menge des katalytisch als Sauerstoffüberträger wirksamen Silbersalzes aus, um große Mengen Persulfat in Reaktion zu bringen[5]).

Viel leichter gelingt es, Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren zu den entsprechenden Chinonen zu oxydieren. Die Oxydation des Naphthalins zu *α-Naphthochinon* ist z. B. in **Eisessig** durch Erhitzen **mit Chromsäure** ausführ-

---

[1]) Behrend und Roosen, A. 251, 242 (1889).
[2]) Croß, Bevan und Briggs, B. 33, 3132 (1900); Soc. 75, 749 (1899).
[3]) Étard A. ch. [5] 22, 270 (1881. [4]) D. R. P. 117251 (1901).
[5]) Kempf, B. 38, 3963 (1905).

bar [1]. Ebenso die des Anthrazens zu *Anthrachinon*, oder auch durch **Chlor** oder **Brom** in der siedenden alkoholischen Lösung [2]). Auch *Phenanthrenchinon* läßt sich eben so leicht gewinnen; das durch Wasser gefällte Produkt wird in Natriumbisulfit gelöst und die Lösung durch Schwefelsäure zerlegt [3]). Chrysen geht ebenso über in Chrysochinon durch **Natriumbichromat** [4]). Flavanthrin in Flavanthren [5]).

Die Darstellung von Chrysochinon aus Chrysen gelingt besser als mit Chromsäure mit Natriumdichromat. 50 g fein gepulvertes Chrysen, 500 g Eisessig und 200—220 g käufliches Natriumdichromat liefern nach 8—9 stündigem Kochen 95—96% der Theorie an *Chrysochinon*, das beim Eingießen in Wasser so gut wie rein ausfällt.

Benzol, Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren lassen sich sehr gut zu Chinonen oxydieren durch Salze des dreiwertigen Mangans, die elektrolytisch erzeugt werden. Der Ammoniummanganalaun, der hierfür verwandt wird, ist nach dem Verbrauch wieder regenerierbar [6]). (Vgl. unter $CH_3 \rightarrow CHO$ S. 7 über diese Methode.)

Die **elektrolytische Oxydation mit Vanadinsäure** als Katalysator wird für das Anthrazen technisch verwandt. Als Anode dient ein Bleigefäß, das 20%ige Schwefelsäure und 2% Vanadinsäure (bezogen auf reine H_2SO_4) enthält. Bei 80° wird fein gepulvertes Anthrazen eingetragen. Stromdichte 300 Amp. auf 1 qm, 1,8 Volt Spannung. Das Bad wird nach dem Abfiltrieren des *Anthrachinons* wieder benutzt [7]).

Zu dieser Klasse von Oxydationen ist auch hinzuzurechnen die Umwandlung der n-Alkylindole in *Alkylpseudoisatine*. Man behandelt das Alkylindol mit Brom und Alkali, und den entstehenden Bromkörper mit alkoholischem Kali, aus dessen Lösung Säuren das *Pseudoisatin* ausscheiden [8]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NCH_3\\CH\end{matrix}\right\rangle CH \quad\rightarrow\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NCH_3\\CO\end{matrix}\right\rangle CO$$

n-Methyl-Indol — n-Methyl-Pseudoisatin

2. Oxydation von Aminen und Phenolen zu Chinonen.

Sehr viele aromatische Verbindungen, wie Anilin, Phenol und deren Derivate, werden sehr leicht durch verschiedene Oxydationsmittel in *Chinone* umgewandelt.

Oxydation des Anilins zu Chinon. Man löst z. B. 20 g Anilin (oder 20 g o-Toluidin) in 600 T. Wasser und 160 g Schwefelsäure, kühlt auf 10—15° ab und fügt während einer Stunde bei gleicher Temperatur 20 g feingepulvertes **Kaliumdichromat** (oder besser die gleiche Menge kristall. Natriumdichromat) in Portionen von 1 g unter Turbinieren zu, läßt über Nacht stehen und trägt dann weitere 40 g Dichromat ebenso ein. Hierauf wird sofort die dunkle Lösung ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Man erhält bis zu 19 g *Chinon* (oder *Toluchinon*) (= 86% d. Theorie), das durch Wasserdampfdestillation gereinigt wird [9]).

Führt man die Oxydation mit **chlorsaurem Kali und Salzsäure** aus, so wird das Chinon gleichzeitig chloriert zu *Chloranil*, Tetrachlorchinon, das zuerst

[1]) Groves, A. 167, 357 (1873).
[2]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. 7, 285 (1870); Claus, B. 10, 926 (1877).
[3]) Gräbe, A. 167, 140 (1873). [4]) Gräbe und Hönigsberger, A. 311, 262 (1900).
[5]) Scholl, B. 41, 2328 (1908). [6]) Lang, D. R. P. 189 178 (1907).
[7]) Höchster Farbw. D. R. P. 172 654 (1906).
[8]) E. Fischer und Hess, B. 17, 563, 566 (1884). [9]) Schniter, B. 20, 2283 (1887).

aus Phenol in dieser Weise praktisch dargestellt wurde [1]. Das Phenol wurde später vom p-Phenylendiamin verdrängt [2]; jetzt stellt man das Chloranil am zweckmäßigsten aus p-Nitranilin dar, indem dieses zuerst durch Salzsäure und Kaliumchlorat in *Dichlornitranilin* übergeführt wird. Dies wird dann mit Zinn und Salzsäure reduziert und sofort in derselben stark salzsauren Lösung durch 10 g Kaliumchlorat oxydiert, wobei man aus 12 g Dichlornitranilin 11 g *Chloranil* erhält. Selbst in größerem Maßstabe beträgt die Ausbeute bis 90% [3].

Noch leichter als Anilin und Phenol sind die p-Substitutionsprodukte, wie p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamine, p-Dioxyverbindungen zu *Chinon* oxydierbar, ebenfalls durch Kaliumdichromat. Hydrochinon wird durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Silbernitrat usw., oxydiert; auch die Äther des Hydrochinons geben mit Chromsäuregemisch *Chinon*. Eigentümlich ist, daß Hydrochinon auch durch **Hydroxylamin** oxydiert wird, wobei natürlich gleichzeitige Oximierung zu *Chinondioxim* stattfindet. Freies Hydroxylamin reagiert nicht, salzsaures Salz wirkt wenig ein, leicht aber bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure.

1 T. Hydrochinon in wenig Wasser gelöst, 2 T. des salzsauren Salzes und 0,5 g konz. Salzsäure liefern nach 12stündigem Stehen reichliche Mengen von *Chinondioxim* [4].

Ein ganz analoger Vorgang ist die Oxydation von Krokonsäure zu *Leukonsäurepentoxim* durch Hydroxylamin in saurer Lösung: $(CO)_3\,(C\cdot OH)_2 \rightarrow C_5(NOH)_5$ [5].

In der Naphthalingruppe liefern die Bisubstitutionsprodukte ebenfalls die entsprechenden Chinone; man gewinnt so aus dem α-Amino-β-naphthol das *β-Naphthochinon* in schwefelsaurer Lösung durch Natriumbichromat [6].

Viel schwieriger war es, das analoge o-Chinon der Benzolreihe zu gewinnen. Jackson und Koch [7] haben durch Einwirkung von **Jod** in Chloroformlösung auf das trockne Bleisalz des Brenzkatechins rote Lösungen erhalten, in denen *o-Benzochinon* durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen werden konnte, ohne daß es in festem Zustande zu erhalten war.

Darstellung von o-Benzochinon. Man erhält es nach Willstätter und Pfannenstiel [8], wenn man 2,5 g Brenzcatechin in 150 ccm reinem trockenen Äther löst und mit 10,5 g **Silberoxyd** (der doppelten theoretischen Menge) und etwa 8 g geglühtem Natriumsulfat eine Stunde schüttelt. Aus dem Äther kristallisiert das *o-Chinon* in hellroten Tafeln. Das Gelingen hängt von der absoluten Trockenheit des Silberoxyds ab, das durch Fällen, sorgfältiges Auswaschen mit Wasser, Aceton und absolutem Äther präpariert wird [9].

Ein o-Chinon der Anthrachinonreihe, das *Alizarinblauchinon*, erhält man durch Oxydation von Alizarinblau in salzsaurer Lösung durch **Chlornatron**, übrigens auch durch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure usw. [7].

CO CO
CO
CO N

[1] Hofmann, A. 52, 57 (1844). [2] Gräbe, A. 263, 23 (1891).
[3] Witt und Toeche-Mittler, B. 36, 4391 (1903).
[4] Nietzki u. Kehrmann, B. 20, 613 (1887). [5] Nietzki u. Benckiser, B. 19, 305 (1886).
[6] Russig, J. pr. 62, 56 (1900). [7] Jackson und Koch, B. 31, 1458 (1898).
[8] Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4744 (1904).
[9] Willstätter u. Müller, B. 41, 2581 (1908). [10] Bayer & Co., D.R.P. 171836 (1906).

Halogenierte o-Chinone der Benzolreihe sind schon viel länger bekannt. Man oxydiert Tetrachlor- oder Tetrabrombrenzkatechin in Eisessig am besten durch mit Eisessig verdünnte Salpetersäure (1,4) und fällt das *Tetrachlor-o-chinon* durch Wasser. Auch andere Mittel sind verwendbar, nicht Eisenchlorid. Man kann die Chinone auch direkt aus Brenzkatechin durch Chlor oder Brom erhalten [1]).

Wird die Oxydation an bestimmter Stelle unterbrochen, so kann man die dunkelgefärbten *Chinhydrone* als Zwischenprodukte der Reaktion erhalten. Am elegantesten läßt sich die Oxydation des Hydrochinons zum *Chinhydron* mittels **Kaliumpersulfat** ausführen.

Oxydation des Hydrochinons zu Chinhydron. Man läßt Hydrochinon einige Zeit mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpersulfatlösung stehen, wonach sich die Flüssigkeit mit einem dicken Kristallbrei von *Chinhydron* erfüllt. Gibt man ein Silbersalz hinzu, so geht die Oxydation bald weiter und man erhält *Maleïnsäure* (vgl. Oxydativer Abbau) [2]).

Bei der Untersuchung des Dibromoxydiphenylmethans (I) ist es Zincke und Walther [3]) geglückt, einen Repräsentanten der Methylenchinonreihe durch direkte Oxydation zu erhalten. Erhitzt man die genannte Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol. **Brom** im Rohr auf 100° vier Stunden, so läßt sich daraus das *Benzylidendibromchinon* (II) in gelben Kristallen isolieren

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2 - \langle C_6H_2Br_2 \rangle OH \longrightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CH : \langle C_6H_2Br_2 \rangle : O \cdot H_2O.$$

3. Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen und Chinondiiminen. Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen.

Viel länger als Chinonimin und Chinondiimin ist das leicht zugängliche Chinonchlorimin bekannt, das durch Oxydation von p-Aminophenol mit **Chlorkalk** leicht entsteht. Die beste Methode zu seiner Gewinnung ist folgende:

Darstellung von Chinonchlorimin aus p-Aminophenol. 43 g p-Aminophenol waren in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 g Wasser gelöst. Diese Lösung läßt man einfließen in eine Lösung aus 45 g Natriumhydroxyd und 35 g Chlor (statt 28,4 g), das bereitet wird aus 46,6 g Kaliumpermanganat und 302 ccm konzentrierter Salzsäure. Man erhält das *Chlorimin* $O:C_6H_4:NCl$ in fast quantitativer Ausbeute in Form eigelber Flocken, die aus Gasolin umzukristallisieren sind [4]).

Das leicht zersetzliche *Chinonmonimin* $O:C_6H_4:NH$ erhält man aus p-Aminophenol durch Oxydation in ätherischer Lösung durch trocknes **Silberoxyd** als farblose, sich rasch färbende Kristalle, die bald von selbst verpuffen [5]). Sein beständigeres Phenylderivat, das *Phenylchinonimin* $O:C_6H_4:NC_6H_5$ entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin $OH \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ durch **Quecksilberoxyd** in Benzollösung in Form feuerroter Kristalle [6]).

Die Diamine oxydiert man zu *Chinondiiminen* entweder durch **Silberoxyd** oder **Bleisuperoxyd.** Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Silberoxyds vgl. S. 50.

[1]) Zincke, B. 20, 1776 (1887). [2]) Kempf, B. 39, 3717 (1906).
[3]) Zincke und Walther, A. 334, 367 (1904).
[4]) Willstätter und Mayer, B. 37, 1494 (1904).
[5]) Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4607 (1904).
[6]) v. Bandrowski, M. 9, 133 (1888).

Oxydation von Phenylendiamin zu Chinondiimin. Man löst trocknes p-Phenylendiamin in reinem trocknen Äther und schüttelt mit der doppelten theoretischen Menge ganz trocknen Silberoxyds bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat 2 Stunden. Aus der eingeengten Ätherlösung kristallisiert bei starkem Abkühlen das *Chinondiimin* $NH:C_6H_4:NH$ in farblosen Nadeln aus, die die Haut stark färben und sich rasch in Lösung zu einem grünen Farbstoff polymerisieren.

In wäßriger Lösung ist das Diimin schon vorher bei der Einwirkung von **Bleisuperoxyd** auf Phenylendiamin beobachtet worden [1], und der daraus entstehende grüne Farbstoff schon von v. Bandrowski [2]) untersucht.

Chinondimethylimin $CH_3N:C_6H_4:NCH_3$ erhält man am besten durch Oxydation von n-n'-Dimethyl-p-phenylendiamin in Gasolinlösung durch stark überschüssiges **Bleisuperoxyd.** Man filtriert nach wenigen Minuten und erhält farblose Kristalle, deren Lösungen gelb sind und die Haut grünschwarz färben [3].

Das *o-Chinondiimin* entsteht genau wie die p-Verbindung, ist aber bisher nur in Lösung bekannt und polymerisiert sich alsbald zu *o-Azoanilin* [4]:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 & NH_2 \diagdown \\ \diagdown N = & N \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

Auch das *p-Chinondichlorimin* $ClN:C_6H_4:NCl$ ist darstellbar, und zwar durch Oxydation des p-Phenylendiaminchlorhydrats durch **unterchlorigsaures Natrium**, unter Eiskühlung genau nach demselben Prinzip, wie oben bei der Darstellung des Chinonchlorimins angegeben. Es bildet weiße Kristalle [5].

Von besonderem Interesse ist das *Phenylchinondiimin,* $NH:C_6H_4:NC_6H_5$, das durch Oxydation von p-Aminodiphenylamin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_6H_5$ nach derselben Methode entsteht, die oben beim Chinondiimin angegeben. Aus 10 g des Diphenylamins erhält man 9 g kristallisiertes *Diimin,* hellgelbe Prismen [6]. Oxydiert man p-Aminodiphenylamin in konzentriert salzsaurer Lösung mit **Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat,** so polymerisiert sich das *Chinondiimin* zum blauen *Emeraldin,* das durch **Bleisuperoxyd** in Benzollösung zu einem roten *Imin* oxydiert werden kann:

$$2\,NH:C_6H_4:NC_6H_5 = C_6H_5N:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\ (?)\ \text{blau}$$
$$\rightarrow C_6H_5N:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_4:NH\ (?)\ \text{rot.}$$

Dies letztere polymerisiert sich durch 4stündiges Erhitzen mit Wasser auf 150—170° zu einem *Anilinschwarz* (Polymerisationsschwarz) [7].

Diphenyl-p-phenylendiamin wird am besten zu dem zugehörigen *Diphenylchinondiimin* $C_6H_5N:C_6H_4:NC_6H_5$ oxydiert, wenn man seine kochende alkoholische Lösung mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder **Quecksilberoxyd** behandelt oder Sauerstoff einleitet [8]. Es bildet braungelbe glänzende Kristalle. Das analoge *Toluchinonditolylimin* muß wegen seiner großen Unbeständigkeit gegen Säuren in alkalischer Lösung hergestellt werden. Man oxydiert Ditolyltoluylen-

[1]) E. Erdmann, B. 37, 2776, 2906 (1904). [2]) v. Bandrowski, M. 10, 127 (1889).
[3]) Willstätter und Pfannenstiel, B. 38, 2249 (1905).
[4]) Dieselben, B. 38, 2348 (1905). [5]) Willstätter und Mayer, B. 37, 1494 (1904).
[6]) Willstätter und Moore, B. 40, 2672 (1907); vgl. Caro, Verhandl. d. Naturf. und Ärzte, 1896, 2, I, 119.
[7]) Willstätter u. Moore, B. 40, 2665 (1907). [8]) v. Bandrowski, M. 8, 478 (1887).

diamin $C_7H_7NH^{(5)} \cdot C_6H_3(CH_3)^{(1)} \cdot NHC_7H_7^{(2)}$, in heißem Alkohol gelöst mit einer starken wäßrigen Lösung von **ammonikalischem Kupfernitrat.** Das *Diimin* $C_7H_7N : C_6H_3(CH_3) : NC_7H_7$ kristallisiert in orangeroten prismatischen Nadeln [1]).

Phenoxazine und Derivate davon werden durch Oxydationsmittel wie **Brom** oder **Eisenchlorid** in alkoholischer Lösung oxydiert zu *Phenazoxoniumsalzen* mit vierwertigem Sauerstoff; genau so verhalten sich das Thiodiphenylamin und seine Derivate, die in *Phenazthionium*verbindungen übergehen beim Behandeln mit einer 2—3 %igen alkoholischen Bromlösung unter Eiskühlung oder durch eiskaltes alkoholisches Eisenchlorid, wobei farbige Ferrochloriddoppelsalze des Phenazthioniumchlorids entstehen:

NH — O → N — O · Br ; $CH_3 \cdot$ NH — S $\cdot CH_3$ → $CH_3 \cdot$ N — S · Cl $\cdot CH_3$

Phenoxazen — Phenazoxoniumbromid — Thioditolylamin — Dimethylphenazthioniumchlorid

Diacetylleukothionin (I) wird in Eisessiglösung durch Eisenchlorid zum *Diacetylthioninchlorid* (Diacetaminophenazthioniumchlorid) (II), einem basischen Farbstoffe oxydiert

I. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$ (NH, S) $NH \cdot CO \cdot CH_3$ → II. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$ (N, S · Cl) $NH \cdot CO \cdot CH_3$

Die Auffassung der Körper als orthochinoide Verbindungen stützt sich auf die Ähnlichkeit der letzteren Verbindung mit dem obigen Dimethylphenazthioniumsalz und der Unmöglichkeit einer parachinoiden Auffassung des letzteren [2]).

4. Bildung von Indophenolen, Indoanilinen, Indaminen.

Bei der Bildung dieser Farbstoffe entstehen intermediär vielleicht ebenfalls Chinonimine bzw. Chinondiimine, wie unter 3. soeben geschildert, oder es bilden sich zuerst die Leukoverbindungen der Farbstoffe. Oxydiert man p-Amidophenol mit einem Phenol, so entsteht ein *Indophenol*:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H \cdot C_6H_4 \cdot OH = O : C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

Die Oxydation erfolgt durch **Chlornatron** oder bei Gegenwart von Alkali durch Bichromat oder Luft. Reduktion liefert Dioxydiphenylamin, das in alkalischer Lösung durch **Luftsauerstoff** oder **Quecksilberoxyd** wieder zum Farbstoff wird [3]).

Die Bildung der *Indoaniline* kann ebenfalls in alkalischer Lösung durch Hypochlorit erfolgen, oder in essigsaurer Lösung durch Bichromat [4]).

$$\underset{\text{Amino-Dimethylanilin}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + \underset{\alpha\text{-Naphtol}}{C_{10}H_7 \cdot \overset{(\alpha)}{OH}} = \underset{(\alpha\text{-})\text{Naphtolblau (Indoanilin)}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_6 : O}$$

---

[1]) Green, B. 26, 2772 (1893). [2]) Kehrmann, B. 34, 1170 (1901); 39, 922 (1906).
[3]) Witt und Köchlin, D. R. P. 15915 (1881); Schneider, B. 32, 690 (1899); Möhlau, B. 16, 2850 (1883).
[4]) Möhlau, B. 16, 2851 (1883); Bayrac, Bl. [3] 11, 1130 (1895).

Darstellung von Indoanilin. Zur Erzielung quantitativer Ausbeuten oxydiert man am besten in neutraler oder karbonatalkalischer Lösung durch **Bleisuperoxyd** oder **Braunstein** bei Gegenwart von Natriumphosphat. 10,8 g p-Diamin und 10 g Phenol löst man in 1500 g Wasser; hinzu gibt man eine Bleisuperoxydpaste von 48 Teilen PbO_2, die mit 50 g Natriumphosphat und 35 g Natriumbikarbonat und Wasser versetzt war. Das sofort entstehende Indoanilin scheidet sich in Kristallen nahezu vollkommen aus oder kann durch Alkohol extrahiert werden[1]).

Der Wirkungswert des Bleisuperoxyds, das häufig in Pastenform in den Handel kommt, wird jodometrisch wie der des Braunsteins bestimmt. Das bei seiner Verwendung als Oxydationsmittel nach PbO_2 (239) = PbO (223) + O (16) zuweilen in Lösung gegangene Blei kann dann durch Natriumsulfat ausgefällt werden. Zuweilen kann man nach dem Eindampfen die Lösung durch Alkohol von dem Rest des Bleisalzes befreien, ev. durch Schwefelwasserstoff, wenn dieser ohne Wirkung auf das Oxydationsprodukt ist.

Die durch Reduktion entstehenden Leukoverbindungen der Indoaniline werden ebenfalls in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff wieder zum Farbstoff oxydiert.

Bei der Oxydation von p-Diaminen mit Aminen in **neutraler Lösung durch Bichromat** in der Kälte entstehen *Indamine.*

$$\underset{\text{p-Phenylendiamin}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + \underset{\text{Anilin}}{H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{Phenylenblau}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : NH}$$

Hierher gehören z. B. *Bindschedlers Grün* und *Toluylenblau*, letzteres entsteht durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Toluylendiamin[2]).

5. Bildung von Chinonen, welche die Chinongruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone).

Solche Chinone können entstehen durch Oxydation von p-Biderivaten des Diphenyls, Stilbens, Azobenzols, ja auch bei kondensierten Ringsystemen, wie beim Naphthalin, sind sie in neuerer Zeit beobachtet worden.

Wenn man p-Dioxydiphenyl (Diphenol) in Benzol suspendiert ein paar Minuten mit **Bleisuperoxyd** oder **Silberoxyd** schüttelt, so erhält man leicht das in schönen gelben Nadeln kristallisierende *Diphenochinon* $O : C_6H_4 : C_6H_4 : O$. Besser wird aber zuerst in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd in der Kälte das *Chinhydron* dargestellt und dies in Benzollösung bei Siedetemperatur weiteroxydiert. o-Diphenol ist nicht oxydierbar[3]).

Gewisse Abkömmlinge des Diphenochinons sind schon lange bekannt, so das *Coerulignon.* (Vgl. dazu Gruppe XIV, 5.)

Eine ganz analoge Reaktion läßt sich in der Benzidinreihe ausführen. Benzidin selbst gibt eine Azoverbindung (vgl. Gruppe XIV, 9 Verknüpfung von Stickstoffatomen), aber Tetramethylbenzidin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ läßt sich zu einer chinoiden Verbindung oxydieren, wenn man in seine Lösung in 30 %iger Schwefelsäure und Alkohol überschüssiges **Chlor** oder auch **Stickstofftrioxyd** unter Kühlung einleitet. Man erhält das *Diphenochinon-N-N'-tetramethyldiimoniumsulfat* in roten Prismen[4]):

[1]) Akt.-Ges. f. Anil.-Fabr., D.R.P. 179294 (1906).
[2]) Witt, B. 12, 933 (1879); Nietzki, B. 16, 464 (1883).
[3]) Willstätter und Kalb, B. 38, 1235 (1905).
[4]) Willstätter und Kalb, B. 37, 3768 (1900).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ SO_4H \end{matrix} > N : C_6H_4 : C_6H_4 : N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ SO_4H \end{matrix}, \ 2\,H_2O$$

Auch durch **Eisenchlorid** entstehen solche gefärbte Derivate des *Diphenochinondiimins.*

p-p-Dioxydiphenylmethan $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$ ist auf keine Weise zu einem Chinon zu oxydieren [1]), während p, p-Dioxystilben durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Kalziumkarbonat in *Stilbenchinon* übergeführt werden kann oder noch besser durch Einwirkung von **Brom** und Behandlung des entstandenen Dibromides mit 10 % iger Natriumacetatlösung [2]):

$$\underset{\text{p, p-Dioxystilben}}{OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4OH} \rightarrow \underset{\text{Stilbenchinon}}{O : C_6H_4 : CH - CH : C_6H_4 : O.}$$

In ähnlicher Weise kann Tetrachlor-p-Dioxystilben (I) durch **Salpetersäure** (sp. Gew. 1,51) in Eisessiglösung zu *Tetrachlorstilbenchinon* (II) oxydiert werden:

$$\text{I. } OH\langle C_6H_2Cl_2\rangle - CH : CH - \langle C_6H_2Cl_2\rangle OH \rightarrow \text{II. } O : \langle C_6H_2Cl_2\rangle : CH - CH : \langle C_6H_2Cl_2\rangle : O.$$

aber noch besser über das Dibromid hinweg, das durch Kochen mit Wasser in Acetonlösung mit 80—90 % Ausbeute in das *Chinon* überführbar ist. Das Chinon besitzt das Aussehen des roten Phosphors [3]). Das *Hexachlorstilbenchinon* kann auch durch Oxydation mit **Braunstein** oder **Bleisuperoxyd** aus Hexachlordioxystilben gewonnen werden.

Analog wie das Dioxystilben verhält sich das p-Azophenol $OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, das bei kurzem Schütteln in ätherischer Lösung mit trocknem Silberoxyd in *Chinonazin* $O : C_6H_4 : N - N : C_6H_4 : O$ übergeht [4]). Diese letzteren Verbindungen sind im erweiterten Sinne zu den Zweikernchinonen zu rechnen.

Ein Analogon des Diphenochinons ist nach verschiedenen Richtungen hin das *Amphi-*(2,6-)*naphtochinon*, das durch Oxydation reinen 2,6-Dioxynaphtalins entsteht.

Darstellung von Amphinaphtochinon aus 2,6-Dioxynaphtalin. Man behandelt zu diesem Zweck 3 g des Dioxykörpers in 250 ccm trocknen Benzols mit einem großen Überschuß scharf getrockneten Bleisuperoxyds. Das *Amphichinon* ist rotgelb gefärbt und ein starkes Oxydationsmittel. Ganz analog entsteht das *Dichloramphi-2,6-naphtochinon* aus 1,5-Dichlor-2,6-Dioxynaphtalin [5]).

$$OH\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH \longrightarrow O : C_{10}H_6 : O$$

2,3-Dioxynaphtalin, sowie 1,4-Dichlor-2,3-Dioxynaphtalin zu einem Chinon zu oxydieren, gelingt nicht [6]).

[1]) Willstätter und Benz, B. 39, 3482 (1906).
[2]) Zincke und Münch, A. 335, 157 (1904).
[3]) Zincke und Fries, A. 325, 54, 81 (1902).
[4]) Willstätter und Benz, B. 39, 3486 (1906).
[5]) Willstätter und Parnas, B. 40, 1406, 3971 (1907).
[6]) Zincke und Fries, A. 334, 342 (1904).

XIII. Herausoxydation von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sind.

(Intramolekulare Oxydationen.)

Hierher gehören folgende Fälle:

1. Oxydation hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe (Terpenkohlenwasserstoffe) und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate zu aromatischen Verbindungen (S. 56).
2. Oxydation hydrierter aromatischer Säuren zu Benzolderivaten (S. 58).
3. Wasserstoffentziehung bei heterozyklischen Ringsystemen (hydrierte Pyridine usw. S. 59).
4. Intramolekularer Ringschluß durch Oxydation (Synthese von Chinolin, Osotetrazin usw. S. 63).

1. Oxydation hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe (Terpenkohlenwasserstoffe usw.) und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate zu aromatischen Verbindungen.

Die Überführung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe usw. in echte Benzolderivate gelingt am besten durch Erhitzen mit den **Halogenen.** Behandelt man Pinen mit **Jod,** so geht es, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute, in *Cymol* über [1])

$$\underset{\text{Pinen}}{C_{10}H_{16}} + 2\,J = \underset{\text{Cymol}}{C_{10}H_{14}} + 2\,HJ.$$

Erhitzt man Kampfer (5 T.) längere Zeit mit Jod (1 T.), so ist neben Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe das Hauptprodukt der Einwirkung *Karvakrol* [2])

$$\underset{\text{Kampfer}}{C_{10}H_{16}O} + 2\,J = \underset{\text{Karvakrol}}{C_{10}H_{13} \cdot OH} + 2\,HJ.$$

Sehr viele Hexahydrobenzolderivate gehen durch Behandeln mit Brom und Aluminiumbromid in *bromierte Benzolkörper* über, so liefert Hexahydro-p-xylol $C_6H_{10}\overset{1,4}{(CH_3)_2}$ *Tetrabrom-p-xylol* $C_6Br_4\overset{1,4}{(CH_3)_2}$ [3]). Hexahydropseudocumol $C_6H_9\overset{1,2,4}{(CH_3)_3}$ geht durch dasselbe Reagens in *Tribrompseudocumol* $C_6Br_3\overset{1,2,4}{(CH_3)_3}$ über [4]). Hexamethylen $CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix}CH_2$ selbst kann durch mehrtägiges Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150—200° in 1,2,4,5-Tetrabrombenzol $\overset{1,2,4,5}{C_6H_2Br_4}$ übergeführt werden [5]).

Die Aluminiumbromidmethode ist auf die zyklischen Terpene nicht übertragbar wegen der dabei auftretenden starken Verharzung. Hier führt die von Baeyer und Villiger [6]) ersonnene Methode der „erschöpfenden Bromierung" zum Ziel, welcher der Gedanke zugrunde liegt, die Bromwasserstoffadditionsprodukte

[1]) Kekulé, B. 6, 437 (1873).

[2]) Kekulé und Fleischer, B. 6, 935 (1873); Armstrong und Miller, B. 16, 2259 (1883).

[3]) Markownikoff, C. r. 115, 440 (1892); B. 25, Ref. 857 (1892).

[4]) Konowalow, B. 20, Ref. 571 (1887).

[5]) Zelinsky, B. 34, 2803 (1901).

[6]) Baeyer und Villiger, B. 31, 1401, 2076 (1898); 32, 2429 (1899).

der Terpene durch Bromierung in Derivate des Benzolhexabromids überzuführen und diese durch Behandlung mit Zink und Salzsäure zu einem echten Benzolkörper zu reduzieren, wie Benzolhexabromid selbst zu Benzol.

Überführung des Dipentens (Limonens) in Cymol. Man trägt z. B. Dipentendihydrobromid in Brom ein, dem etwas Jod zugesetzt wird, um vollständige Bromierung zu bewirken, die schon in der Kälte unter Kühlung glatt vor sich geht. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung behandelt man das durch Ausäthern isolierte Produkt in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und schließlich zur vollständigen Entbromung mit Natrium und Alkohol. Zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe läßt man noch Permanganatlösung einwirken, bis sich der Kohlenwasserstoff als beständig dagegen erweist. 4,5 g Limonen liefern so 2 g p-*Cymol*. Carvestren und Sylvestren geben reines m-*Cymol*:

CH_3 … C … CH_3 CH_2 (Limonen) → CH_3 … CH … CH_3 CH_3 (p-Cymol)

CH_3 … $\cdot C = CH_2$, CH_3 (Sylvestren) → CH_3 … $\cdot CH$ CH_3 CH_3 (m-Cymol.)

Bei *gem*-Dimethylgruppen tritt Wanderung der einen Methylgruppe ein, so liefert Euterpen *1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol*, Isogeraniolen *Trimethylbenzolderivate*, Jonen *1,2,6-Trimethylnaphthalin*.

Auch sauerstoffhaltige Glieder der Terpenreihe lassen sich durch erschöpfende Bromierung in aromatische Verbindungen überführen. Menthon geht so beim Behandeln des Bromierungsproduktes mit Alkalien über ein Pseudoketobromid hinweg in *Tetrabromdimethylcumazon* über:

CH_3 … CO … CH … CH_3 CH_3 (Menthon) → CH_3, Br, Br, Br, CO, H, CBr, CH_3 $CHBr_2$ (Pseudoketobromid) → CH_3, Br, Br, Br, —O, CBr, $CH_3 \cdot C$ (Tetrabromdimethylkumazon)

Behandelt man das Bromierungsprodukt zuerst mit Bikarbonat und dann wie oben mit Zinkstaub und Salzsäure, sowie mit Natrium und Alkohol, so erhält man reines *Thymol* $C_6H_3\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_3H_7} \cdot \overset{3}{OH}$ [1]).

Eine weitere Wasserstoffentziehungsmethode besteht im Erhitzen der hydroaromatischen Verbindungen mit **wasserfreiem Kupfersulfat.**

Oxydation des Menthols zu Cymol. Man erhitzt z. B. 5 g Menthol damit im Rohr auf 250—280°. Beim Öffnen des Rohrs entweicht Schwefeldioxyd in Strömen; das gebildete *Cymol* wird mit Wasserdampf abgeblasen.

$$C_{10}H_{20}O + O_2 = C_{10}H_{14} + 3H_2O$$

Ebenso läßt sich der Kohlenwasserstoff Menthen in *Cymol* überführen [2]).

[1]) Baeyer und Seuffert, B. 34, 40 (1901).
[2]) Brühl, B. 24, 3374 (1891); 25, 143 (1892).

Auch durch **Überleiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd** läßt sich Wasserstoff herausoxydieren. Acenaphten geht so zu 90 % in *Acenaphthylen* über [1]).

$$C_{10}H_{16}\langle{CH_2 \atop CH_2} \rightarrow C_{10}H_{16}\langle{CH \atop CH}$$

Tetrahydrokarbazol $C_{12}H_{13}N$ liefert nach derselben Methode *Karbazol* $C_6H_4\langle{NH}\rangle C_6H_4$ [2]).

Verhältnismäßig leicht spalten die ungesättigten Ketone der hydroaromatischen Reihe den Wasserstoff ab und gehen in rein aromatische Verbindungen über. Behandelt man die aus den Alkyliden- oder Benzylidenbisacetessigestern leicht entstehenden Cyklohexenone in Eisessig unter Kühlung mit der berechneten Menge Brom (in Eisessig) und erhitzt nach längerem Stehen bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung, so erhält man in sehr glatter Reaktion *symmetrisch disubstituierte Phenole* [3]), z. B.

$$CH_3\cdot CH\langle{CH_2 - CO \atop CH_2 - C\cdot CH_3}\rangle CH + Br_2 = CH_3\cdot C\langle{CH = C(OH) \atop CH - C\cdot CH_3}\rangle CH + 2\,HBr$$

Dimethylcyklohexenon — s. m-Xylenol

Die schrittweise Oxydation in derselben Richtung durch Brom von den gesättigten Ketonen aus hat Kötz [4]) verfolgt, der vom Cyklohexanon $CH_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle CO$ aus so zum Cyklohexadiënon (Phenol) $CH\langle{CH:CH \atop CH\cdot CH_2}\rangle CO$ und und von der Cyklohexanonkarbonsäure

$$CH_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH\cdot COOH}\rangle CO$$

zur Salizylsäure $C^9H_4(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{CO}OH)$ gelangte.

2. Oxydation hydrierter aromatischer Säuren zu Benzolderivaten.

Für die Oxydation hydrierter Benzolkarbonsäuren erweist sich meist entweder die **Brommethode** oder die mittels **Ferrizyankalium** als zweckmäßig. Behandelt man Succinylobernsteinsäureester

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\cdot CH\ \cdot CO\cdot CH_2 \end{array}$$

mit überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff, so erhält man beim gelinden Erwärmen quantitativ *Dioxyterephtalsäureester* $(OH)_2C_6H_2(COOC_2H_3)_2$ [5]), der

[1]) Blumenthal, B. 16, 502 (1883). [2]) Borsche, A. 359, 74 (1908).
[3]) Knoevenagel und Klages, A. 281, 109 (1894).
[4]) Kötz, A. 358, 183 (1907).
[5]) Herrmann, A. 211, 328 (1882).

auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wenn auch nicht so glatt, entsteht[1]).

Eine Oxydation des genannten Esters findet auch bei der Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin statt. Unter Verlust von vier Wasserstoffatomen und Kohlensäure geht er in *Chinondioximmonokarbonester* $C_6H_3(:NOH)_2 . CO_2C_2H_5$ über[2]).

Sehr glatt lassen sich die Tetrahydrosäuren durch Erhitzen mit der berechneten Menge Brom zu aromatischen Säuren oxydieren. Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure (0,75 g) geht durch Erhitzen mit 4 Atomen Brom im Rohr auf 200° glatt in *p-Toluylsäure* (erhalten 0,72 g) über; ebenso Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, die durch Permanganat zerstört wird, bei 200° in *Terephtalsäure*[3]).

Von den Dihydrosäuren wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure in Form des Esters schon bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bei Luftzutritt zum *Terephtalester* oxydiert, sehr leicht auch durch Permanganat[4]). Bei diesem Ester findet auch Selbstoxydation unter gleichzeitiger Reduktion eines Teiles zur Hexahydroverbindung statt bei Gegenwart von Palladiummohr[5]).

$$3\,C_6H_6(COOR)_2 = 2\,C_6H_4(COOR)_2 + C_6H_{10}(COOR)_2.$$
Dihydroterephtalsäure-Ester Terephtalsäure-Ester Hexahydroterephtalsäure-Ester

Die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, die durch Permanganat zerstört wird, läßt sich durch Ferrizyankalium in alkalischer Lösung zur *Terephtalsäure* oxydieren[6]), ebenso die Dihydrocuminsäure zur *Kuminsäure*[7]) und die Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure zur *Terephtalsäure*[8]).

Die vollständig hydrierten ein- und zweibasischen Säuren werden am besten durch Erhitzen mit 6 Atomen Brom im Rohr auf 200° dehydrogeniert. So kann man Hexahydroterephthalsäure in *Terephtalsäure* und Hexahydro-p-toluylsäure mit 95 % Ausbeute in *p-Toluylsäure* umwandeln. Die o- und m-Derivate geben weniger gute Ausbeute[9]).

Hexahydrobenzoësäure $C_6H_{11} \cdot COOH$ geht nach der Methode von Brühl (s. o. unter 1.) durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat im Rohr auf 290° in Benzoësäure über. Ausbeute gering[10]).

Erhitzt man Hexahydromellithsäure $C_6H_6(COOH)_6$ mit **konzentrierter Schwefelsäure** zum Sieden, so werden ebenfalls Benzolkarbonsäuren gebildet, und zwar entstehen unter Kohlensäureverlust die 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrakarbonsäure, *Prehnit-* und *Mellophansäure* $C_6H_2(COOH)_4$, sowie die 1,3,5-Trikarbonsäure, die *Trimesinsäure* $C_6H_3(COOH)_3$[11]).

3. Wasserstoffentziehung bei heterozyklischen Ringsystemen.
(Hydrierte Pyridine, Chinoline usw.)

Auch bei hydrierten hexa- und pentazyklischen Basen kann die Herausoxydation von Wasserstoffatomen durch **Halogene** oder andere Mittel bewirkt werden[12]). A. W. Hofmann hatte gefunden, daß aus Piperidin durch Erhitzen

[1]) Levy u. Curchod, B. 22, 2107 (1889). [2]) Jeanrenaud, B. 22, 1282 (1889).
[3]) Einhorn u. Willstätter, A. 280, 91 (1894). [4]) Baeyer, A. 251, 292 (1889).
[5]) Knoevenagel u. Bergdolt, B. 36, 2858 (1903). [6]) Baeyer, A. 245, 184 (1888).
[7]) Baeyer u. Villiger, B. 29, 1927 (1896). [8]) Herb, A. 258, 49 (1890).
[9]) Einhorn u. Willstätter, A. 280, 88 (1894). [10]) Markownikoff, B. 25, 3359 (1892).
[11]) Baeyer, A. Spl. 7, 23 (1870); A. 166, 325 (1873).
[12]) A. W. Hofmann, B. 12, 984 (1879).

mit Brom in wäßriger Lösung gebromte *Pyridin*-Derivate entstehen können. Als er Acetpiperidid $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ mit 4 Atomen Brom erhitzte, erhielt er neben dem *Dibrompyridin* reines *Pyridin*[1]). Wird trocknes salzsaures Piperidin mit 10 Atomen Brom auf 180° erhitzt, so entsteht *Dibrompyridin*[2]). Ähnlich hat Ladenburg aus Tropidinbromhydrat $C_8H_{14}NBr$ durch Erhitzen mit 10 Atomen Brom bei 165° nach komplizierter Reaktion *Dibrompyridin* $C_5H_3NBr_2$ erhalten[3]).

Jod vermag ebenfalls Dehydrogenierungen zu bewirken. Erhitzt man Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ in absolut alkoholischer Lösung mit 4 Atomen Jod unter Druck im Rohr im Wasserbad, so wird unter ziemlich glatter Umsetzung *Chinolin* C_9H_7N gebildet. Tetrahydroisochinolin $C_9H_{11}N$ gibt nur zu kleinem Teile *Isochinolin*, Piperidin verharzt[4]). Auch gewisse hydrierte Alkaloide konnten so in wasserstoffärmere Alkaloide umgewandelt werden. Corydalin $C_{22}H_{27}O_4N$ z. B. in *Dehydrokorydalin* $C_{22}H_{23}O_4N$[5]). Dieselbe Umwandlung gelingt beim Corydalin übrigens auch durch Erhitzen mit alkoholischer Bromlösung[6]) oder beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mit feuchtem Silberoxyd[7]).

Der Übergang von Piperidinderivaten in solche des *Pyridins* und der des Tetrahydrochinolins in *Chinolin* läßt sich zum Teil in sehr glatter Weise noch nach folgenden Methoden bewerkstelligen. Königs fand, daß Piperidin (10 g) sehr leicht durch mehrstündiges Erhitzen (7 Std.) mit überschüssiger **konzentrierter Schwefelsäure** auf 300° zu *Pyridin* oxydiert wird, wobei daneben noch Sulfonsäuren entstehen[8]). Erhitzt man Piperidin (10 g) mit der zwölffachen Menge **Silberacetat** in essigsaurer Lösung auf 180°, so erhält man 3,5 g reines *Pyridin*[9]); Coniin $C_8H_{17}N$ (4,5 g) läßt sich mit der achtfachen Menge desselben Oxydationsmittels in verdünnt essigsaurer Lösung bei 180° gut in *Konyrin* $C_8H_{11}N$ (2,6 g) überführen[9]).

Auch die **Destillation über Zinkstaub** ist hier mit Vorteil anwendbar. 20 g salzsaures Coniin geben so 7 g reines *α-Propylpyridin* (Conyrin)[10]). Piperazin $C_4H_{10}N_2$ liefert ebenso das *Pyrazin* $C_4H_4N_2$[11]). Der Zinkstaub wirkt vermöge seines Sauerstoffgehalts.

Bei den hydrierten Chinolinen kann der Übergang in ähnlicher Weise vor sich gehen. Konzentrierte Schwefelsäure liefert bei 220—300° *Chinolin*; durch Salpetersäure ist die Oxydation nicht ausführbar. Überschüssiges Brom bildet *Tribromchinolin*[12]). Sehr gut ist **Quecksilberoxyd** anwendbar, das beim Erhitzen reichliche Mengen *Chinolin* aus Tetrahydrochinolin erzeugt; noch besser **Mercuriacetat**, das bei sechsstündigem Erhitzen mit 5 g der Tetrahydrobase 3,7 g reines *Chinolin* liefert[13]). Endlich wirkt auch **Nitrobenzol** oxydierend; schon beim längeren Erhitzen am Rückflußkühler ist die Umwandlung zu bewerkstelligen. Piperidin wird durch Nitrobenzol bei 250—260° wohl oxydiert, aber die Ausbeuten an Pyridin sind schlechte[14]).

Die nach der Hantzschschen Synthese darstellbaren Dihydro-

[1]) B. 16, 586 (1883). [2]) Schotten, B. 15, 427 (1882). [3]) A. 217, 148 (1883).
[4]) E. Schmidt, Ar. 237, 563 (1899). [5]) Ar. 234, 489 (1896), 236, 212 (1898).
[6]) Martindale, Ar. 236, 238 (1898). [7]) Dobbie u. Marsden, Soc. 71, 659 (1897).
[8]) Königs, B. 12, 2342 (1879). [9]) Tafel, B. 25, 1621 (1892).
[10]) A. W. Hofmann, B. 17, 825 (1884). [11]) Stoehr, J. pr. 47, 439 (1893).
[12]) Königs, B. 16, 736 (1883). [13]) Tafel, B. 25, 1622 (1892).
[14]) Lellmann und Reusch, B. 22, 1390 (1889); Lellmann und Geller, B. 21, 1921 (1888).

pyridinderivate werden am besten durch **gasförmige salpetrige Säure** zu *Pyridinen* oxydiert.

Oxydation von Dihydropyridinderivaten zu Pyridinen. Man löst z. B. Dihydrokollidindikarbonsäureester $C_5H_2N(CH_3)_3(COOR)_2$ in Alkohol, kühlt durch Wasser und leitet Stickstofftrioxyd ein, bis eine Probe sich klar in verdünnter Salzsäure löst (das Dihydroderivat ist indifferent, das Pyridin stark basisch), verjagt den Alkohol, neutralisiert mit Soda und destilliert das abgehobene Öl oder kristallisiert das zuweilen aus dem Alkohol sich ausscheidende salpetersaure Salz um. Im angeführten Fall entsteht in sehr guter Ausbeute *Kollidindikarbonester* $C_5N(CH_3)_3(COOR)_2$ [1]).

Während der Dihydrokollidindikarbonester glatt oxydiert wird, gelingt die Oxydation nicht beim Dihydrokollidin [2]).

Ganz analog bewirkt man den Übergang der Dihydropyridazine in *Pyridazine*. Der 3.6-Dimethyl- (oder Diphenyl-) 4.5-dihydropyridazin-4-karbonester (Formel I) wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit und mit verdünnter Essigsäure versetzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Wasserzusatz scheidet sich der *Dimethylpyridazinkarbonester* ab (Formel II) [3]):

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} \overset{6}{C_6H_5\cdot C} - \overset{5}{CH_2} - \overset{4}{CH}\cdot COOR \\ \quad\ \| \qquad\qquad\quad | \\ \underset{1}{N} - \underset{2}{N} = \underset{3}{C}\cdot C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \text{II}\quad \begin{array}{l} C_6H_5C - CH = C\cdot COOR \\ \quad\ \| \qquad\qquad\ | \\ N - N = C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Die bei der Kondensation von freien Aminoaldehyden oder -ketonen entstehenden Dihydropyrazine verlieren spontan Wasserstoff, doch wird die schlechte Ausbeute wesentlich verbessert, wenn man dem Reaktionsgemisch **Quecksilberchlorid** oder **Kupfersulfat** zusetzt und dann destilliert. Man erhält so aus Amidoaceton 60% der theoretischen Ausbeute an *Dimethylpyrazin* [4]). Sind die Dihydropyrazine wirklich darstellbar, wie z. B. das Diphenyldihydropyrazin, so lassen sie sich sehr leicht durch Brom in Eisessig, Salpetersäure oder Nitrit zu *Pyrazinen* oxydieren [5]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C = N - CH_2 \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_2 - N = C\cdot C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C = N - CH \\ \qquad | \qquad\qquad \| \\ \quad CH - N = C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Diphenyldihydropyrazin — Diphenylpyrazin

In der Gruppe der hydrierten Chinoxaline und Chinazoline findet die Oxydation am besten durch alkalisches **Ferrizyankalium** oder auch durch **Eisenchlorid** statt.

Behandelt man Tetrahydrochinoxalin (4 g) mit 15 g Kali und 50 g Ferrizyankalium in der Wärme, so erhält man 64—65% Ausbeute an kristallinischem *Chinoxalin* [6]):

$$C_6H_4\langle\begin{array}{l} NH - CH_2 \\ \qquad\quad | \\ NH - CH_2 \end{array} \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{array}{l} N = CH \\ \qquad | \\ N = CH \end{array}$$

[1]) Hantzsch, A. 215, 21 (1882); Schiff und Puliti, B. 16, 1607 (1883); C. Beyer, B. 24, 1668 (1891).

[2]) Hantzsch, A. 215, 46 (1882).

[3]) Paal und Kühn, B. 40, 4603 (1907).

[4]) Wolff, B. 26, 1832 (1893); Gabriel und Pinkus, B. 26, 2206 (1893).

[5]) Gabriel, B. 41, 1134 (1908).

[6]) Merz und Ris, B. 20, 1191 (1887).

Dihydrochinoxaline werden in heißer alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid zu *Chinoxalinen* oxydiert. Ist der Imidwasserstoff durch Radikale substituiert, so erhält man auf demselben Wege *Azoniumbasen*[1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = C\cdot C_6H_5 \\ NH - CH\cdot C_6H_5 \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = C\cdot C_6H_5 \\ N = C\cdot C_6H_5 \end{array}\right. ; \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} N = C\cdot C_6H_5 \\ N = C\cdot C_6H_5 \\ OH \;\; C_6H_5 \end{array}\right.$$

Dihydroverb. — Chinoxalin — Azoniumbase

Dihydrochinazoline behandelt man in alkalischer Lösung mit Ferrizyankalium, wobei glatt die *Chinazoline* entstehen[2]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2 - NH \\ N = CH \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH = N \\ N = CH \end{array}\right.$$

In der Puringruppe gelingen derartige Herausoxydationen von Wasserstoffatomen gut mit Silberacetat in wäßriger Lösung, mit Brom in Eisessig (60 % Ausbeute), am besten mit **Bleisuperoxyd und Eisessig.**

Oxydation des Desoxytheobromins. Man löst z. B. 6 g Desoxytheobromin in 60 g Eisessig, kühlt bis zum Erstarren des Eisessigs ab und trägt unter Schütteln und weiterem Abkühlen 9,6 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen ein. Man filtriert dann, verdünnt mit Wasser, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft zur Trockne. Zur Reinigung kristallisiert man das entstandene *3,7-Dimethyl-2-oxypurin* aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute 75 %[3]).

$$\begin{array}{lll} & NH - CH_2 & \\ & CO \quad\; C - N\cdot CH_3 & \\ CH_3\cdot & N - C - N & \!\!\!>CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} & N = CH & \\ & CO \quad\; C - N\cdot CH_3 & \\ CH_3\cdot & N - C - N & \!\!\!>CH \end{array}$$

Desoxytheobromin — 3,7-Dimethyl-2-oxypurin

Ähnlich wird Desoxykaffein oxydiert[4]) und Desoxyheteroxanthin[5]). 3-Methyldesoxyxanthin geht nur durch Brom in Eisessig in das entsprechende 3-Methyl-2-oxypurin über[6]).

Bei der Oxydation der Hydrourazile zu *Urazilen* versagen die gewöhnlichen Oxydationsmittel, nur mit Hilfe des Broms gelangt man zum Ziele. Beim 1—2 stündigen Erhitzen mit der berechneten Menge Brom in überschüssigem Eisessig auf 100°, erhält man Monobromderivate, die durch kalte verdünnte Alkalien oder besser beim Erhitzen mit Pyridin in *Urazile* übergehen[7]).

$$\begin{array}{l} NH - CO \\ CO \quad CH_2 \\ NH - CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH - CO \\ CO \quad CH \\ NH - CH \end{array}$$

Hydrourazil — Urazil

[1]) O. Fischer, B. 24, 720, 1870 (1891).
[2]) Gabriel, B. 36. 808 (1903); Gabriel und Colman, B. 37, 3645 (1904).
[3]) Tafel, B. 32, 3201 (1899). [4]) Tafel und Baillie, B. 32, 3206 (1899).
[5]) Tafel und Weinschenk, B. 33, 3376 (1900).
[6]) Dieselben, B. 33, 3376 (1900). [7]) E. Fischer u. Roeder, B. 34, 3751 (1901).

Bei den fünfgliedrigen Ringsystemen der Hydroindole, Pyrrolidine und Pyrazolidine bedient man sich zu analogen Oxydationen hauptsächlich der Oxyde des Silbers und Quecksilbers oder ihrer Salze.

Während auf die hydrierten Indole Mercuri- und Silberacetat nicht einwirken, gelingt die Dehydrierung durch trockne Destillation mit Silbersulfat.

Oxydation des Dihydromethylketols zu Methylketol. 5 g Dihydromethylketol (2 Mol.) werden mit 6,8 g Silbersulfat (1 Mol.) und ca. 2 g trockner Kieselguhr verrieben und aus einem Fraktionierkölbchen über freier Flamme destilliert. Zur Entfernung von noch unveränderter (basischer) Dihydroverbindung schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert. Ausbeute 2 g *Methylketol*[1]).

NH, CH · CH_3, CH_2 → NH, C · CH_3, CH

Dihydromethylketol — Methylketol

Um das Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ zum *Nikotyrin* $C_{10}H_{10}N_2$ zu oxydieren, die Wasserstoffatome des Pyrrolidinringes daraus zu entfernen, kann man sich des Ferrizyankaliums bedienen[2]). Besser gelingt es mit frisch gefälltem Silberoxyd, das mit wäßriger Nikotinlösung auf 100° erhitzt wird. Andere Oxydationsmittel bauen ab oder erzeugen Oxyderivate[3]).

Beim Phenylpyrazolidin (Formel I) erfolgt der Übergang in das kristall. *Phenylpyrazolin* (Formel II) schon beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden, momentan in ätherischer Lösung durch gelbes Quecksilberoxyd. Daher entsteht es wohl auch direkt beim Zusammenbringen von Phenylhydrazin, Trimethylenbromid und wäßriger Natronlauge, und zwar in guter Ausbeute[4]).

$$\text{I}\ C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ NH - CH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow \text{II}\ C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ N = CH\end{matrix}\right.$$

4. Intramolekularer Ringschluß durch Oxydation.

(Synthesen von Chinolinen, Osotetrazinen usw.)

Die Synthese des Chinolins gelingt nur bei gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels zu dem Gemisch von Anilin, Glyzerin und konz. Schwefelsäure, wodurch das sehr wahrscheinlich intermediär gebildete Akroleïnanilin (I) zum *Chinolin* (II) oxydiert wird[5]).

$$\text{I}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N = CH\\ HCH_2 : CH\end{matrix}\right. \longrightarrow \text{II}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N = CH\\ CH = CH\end{matrix}\right.$$

Skraup verwandte **Nitrobenzol** oder das dem anzuwendenden homologen Amin entsprechende homologe Nitrobenzol, das bei dem Verfahren auch zu dem Amin reduziert wird und dann zur Bildung des Chinolins mit beiträgt.

---

[1]) Tafel und Kann, B. 27, 826 (1894).
[2]) Cahours und Étard, Bl. [2] 34, 452 (1880). [3]) Blau, B. 27, 2537 (1894).
[4]) Michaelis und Lampe, B. 24, 3740 (1891).
[5]) Skraup, M. 1, 316 (1880); 2, 141 (1881); B. 14, 1002 (1881).

Synthese des Chinolins nach Skraup. 24 g Nitrobenzol (oder 25 g o-Nitrotoluol), 38 g Anilin (38 g o-Toluidin) und 120 g Glyzerin werden mit 100 g konz. Schwefelsäure vorsichtig in Reaktion gebracht und zwei Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols aus saurer Lösung werden die Basen Anilin und *Chinolin* aus alkalischer Lösung ebenfalls durch Wasserdampf abgeblasen und durch Behandeln mit salpetriger Säure getrennt. Das durch Kochen der diazotierten Lösung entstandene Phenol bleibt dann beim Einleiten von Wasserdämpfen in der alkalisch gemachten Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute an *Chinolin* beträgt bis zu 75 %.

Die Reaktion ist auf alle Homologen und Substitutionsprodukte übertragbar, doch sinkt die Ausbeute schon bei den Homologen sehr, beim *o-Toluchinolin* z. B. auf nur 47 %, noch mehr beim Naphthochinolin; bei den Nitrochinolinen ist sie sehr gering, kaum 10 % des angewandten Nitroanilins.

Erheblich verbessert wurde das Verfahren für alle Derivate des Chinolins von Knueppel[1], der das Nitrobenzol durch **Arsensäure** ersetzte.

Synthese des Nitrochinolins u. a. nach Knueppel. Man erhitzt 116 g Arsensäure, 220 g konzentrierte Schwefelsäure, 240 g Glyzerin und 112 g Paranitranilin vorsichtig auf dem Sandbade, läßt dann noch 2½—3 Stunden im Sieden, verdünnt nun stark mit Wasser und filtriert nach einiger Zeit. Versetzt man dann die Lösung mit überschüssiger Natronlauge, so gesteht sie zu einem dicken Brei von *p-Nitrochinolin*. Ausbeute 98 g rein weißes Produkt. Ähnlich gute Ausbeuten erhält man bei allen anderen Substitutionsprodukten, aus 100 g β-Naphthylamin z. B. 92—93 g *Naphthochinolin*, aus 30 g p-Amidodimethylanilin 25 g *p-Dimethylamidochinolin* usw. Nach der Knueppelschen Methode ist Aminofluoren mit 80 % Ausbeute in *Fluorenchinolin* überführbar[2]).

Bei den *Chinaldinsynthesen* von Döbner und von Miller[3]) muß ebenfalls Wasserstoff austreten, doch gelingt das ohne Zusatz von Oxydationsmitteln, indem die verwendeten Aldehyde sowie teilweise die entstandenen Chinoline gewissermaßen als solche wirken und in Reduktionsprodukte übergehen.

Die Bildung der *Osotetrazine* aus Osazonen stellt ebenfalls einen intramolekularen Ringschluß dar, der durch Anwendung von Oxydationsmitteln gelingt, und zwar unter Bindung zwischen Stickstoffatomen:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C = N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot C = N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \text{Osazon des Diacetyls} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C = N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ |\qquad\quad | \\ CH_3\cdot C = N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ \text{Dimethyldiphenylosotetrazin} \end{array}$$

Der Prozeß verläuft sehr glatt in Abwesenheit starker Säuren, z. B. durch **Bichromat** in essigsaurer Lösung, ferner durch Ferrizyankalium in alkalischer Lösung und besonders gut in ätherischer Lösung durch **Amylnitrit**[4]).

Oxydation eines Osazons zu einem Osotetrazin. Man erwärmt z. B. 5 T. Diacetylosazon mit 1 T. Kaliumbichromat in 20 T. Wasser und 5 T. 50 %iger Essigsäure auf dem Wasserbade bis intensiv rotbraune Farbe eingetreten ist. Das *Osotetrazin* wird nach dem Erkalten abgesogen, gewaschen, aus Aceton und Alkohol umkristallisiert, und bildet dann dunkelbordeauxrote Nadeln. Die Oxydation, die auch zum Nachweis von Osazonen benutzt werden kann, indem Eisenchlorid in ätherischer Lösung eine charakteristische rote Farbe erzeugt, versagt beim Benzilosazon, Glucosazon und anderen.

Während die direkte Oxydation des Benzilosazons meist nicht zum Ziele führt, gelingt sie nach Stollé[5]), wenn man beim Benzildibenzoylosazon die

[1]) Knueppel, B. 29, 703 (1896).

[2]) Diehls und Staehlin, B. 35, 3276 (1902).

[3]) Döbner und v. Miller, B. 14, 2812 (1881); 15, 3075 (1882); 24, 1720 (1891) 25, 2072 (1892).

[4]) v. Pechmann, B. 21, 2755 (1888); 33, 644, (1900); 26, 1045 (1893).

[5]) Stollé, J. pr. 68, 469 (1903).

betreffenden Wasserstoffatome vorher durch den Rest —HgCl ersetzt und das entstandene Produkt mit Jod behandelt, ganz glatt und mit guter Ausbeute.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot N(HgCl) \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot N(HgCl) \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 + HgCl_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 + HgJ_2 \end{matrix}$$

Die Benzoylgruppen lassen sich durch Säuren abspalten, so daß man zum *Diphenylosotetrazin* gelangt.

Eine ganz analoge Ringschließung ist der Übergang des *Formazylbenzols* in *Triphenyltetrazoliumchlorid*,

$$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow N = N \cdot C_6H_5 \\ \quad H \quad Cl \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ \searrow N = N \cdot C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}$$

der durch Quecksilberoxyd oder besser durch Amylnitrit und alkoholische Salzsäure unter Erwärmen erfolgt[1]. Beim Eindampfen kristallisiert das salzsaure Salz des *Tetrazoliums* aus.

Intramolekularer Ringschluß erfolgt beim o-Aminobenzophenon, wenn man es mit 4 Teilen Bleioxyd auf 350—360° erhitzt. Man erhält ca. 50% Ausbeute an *Akridon*[2]:

$$\underset{\text{o-Aminobenzophenon}}{CO \begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_4 \end{matrix} \diagup NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Akridon}}{CO \begin{matrix} \nearrow C_6H_4 \searrow \\ \searrow C_6H_4 \nearrow \end{matrix} NH.}$$

XIV. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, Stickstoffatomen.

(Intermolekulare Oxydationen.)

Hierher gehören folgende Fälle:

1. Verknüpfung von Methylgruppen (S. 66);
2. „ „ Methylengruppen (S. 67);
3. „ „ Acetylengruppen (S. 69);
4. „ „ Methylgruppen mit aromatischen Resten (S. 70);
5. „ zweier aromatischer Reste (S. 70);
6. Oxydation von Phenylhydrazonen zu Hydrotetrazonen, Osazonen, Tetrazolinen und Dehydrohydrazonen (S. 73);
7. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen (S. 75);
8. „ „ „ „ Schwefelatomen (S. 76);
9. „ „ Stickstoffatomen (S. 76).

[1] v. Pechmann und Runge, B. 27, 2928 (1894).
[2] Gräbe und Ullmann, B. 27, 3484 (1894).

1. Verknüpfung von Methylgruppen.

Die Verknüpfung zweier Methylgruppen in rein aliphatischen Verbindungen durch Oxydation gelingt nur außerordentlich selten. Behandelt man z. B. Essigsäure in wäßriger Lösung mit **Kaliumpersulfat**, so erfolgt die Bildung von *Bernsteinsäure* im Betrage bis zu 1,6 % der angewandten Säure[1]). Viel leichter gelingt eine solche Verkettung bei den Benzolhomologen durch dasselbe Mittel. Man suspendiert einen alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. 30 g Toluol, in Wasser und kocht mit der berechneten Menge Kaliumpersulfat (44 g) in 550 g Wasser am Rückflußkühler 3—4 Stunden unter beständigem Umrühren. Das Oxydationsprodukt wird durch Fraktionieren zerlegt, wobei die gebildeten *Dibenzyl*derivate bei ziemlich hoher Temperatur übergehen. Toluol liefert im wesentlichen, neben Benzaldehyd und Benzoësäure, *Dibenzyl*:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2.$$

Äthylbenzol *α,α-Dimethyldibenzyl* neben Phenylacetaldehyd, die Xylole *o-m-p-Dimethyldibenzyle*. Bei Methylgruppen erreicht die Kondensation eine Ausbeute bis zu 15 % (Toluol, Xylole, Mesitylen), bei längeren Seitenketten tritt die *Aldehyd-* oder *Säure*bildung in den Vordergrund (Äthylbenzol, Propylbenzol, Butyltoluol)[2]). p-Tolunitril gibt 10 % *Dibenzyldinitril* $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ neben ebensoviel *Zyanbenzoësäure*[3]). Nitrogruppen verhindern die Reaktion, Karboxyle nicht; daher gibt p-Toluylsäure etwas über 10 % *Dibenzyldikarbonsäure*, ebenso die o-Säure[4]). Zwischenprodukte sind jedenfalls die Alkohole.

Darstellung, Eigenschaften und Bestimmung von Persulfaten. *Die Persulfate $K_2S_2O_8$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ des Handels entstehen durch Elektrolyse der Bisulfate an der Anode und sind starke Oxydationsmittel. Obwohl Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds, oxydieren sie Chromsäure nicht zu Überchromsäure und entfärben $KMnO_4$ nicht. In wäßriger Lösung zerfallen sie in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Sulfat, H_2SO_4 und ozonisierten Sauerstoff: $K_2S_2O_8\,(270) + H_2O = 2\,KHSO_4 + O\,(16)$. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wird durch Titration bestimmt, entweder durch Zurücktitrieren überschüssigen Ferrosulfats durch $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ bei 60—80°. $H_2S_2O_8 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$. (Vgl. X, S. 39 und XVII, sowie Wolff und Wolffenstein[5]), oder besser durch Zurücktitieren überschüssiger Oxalsäure bei Gegenwart von Silbersulfat nach Kempf.)[6])*

Übrigens kann eine solche Verknüpfung auch noch durch andere Mittel bewirkt werden, nämlich durch **Chlornatron.** Die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure liefert durch Oxydation in alkalischer Lösung *Dinitrodibenzyldisulfosäure* (I) oder *Dinitrostilbendisulfosäure* (II)

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \end{array} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{l} CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \\ \| \\ CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2 \end{array}$$

Bei niederer Temperatur (40—50°) und viel überschüssiger Natronlauge

[1]) Wolffenstein und Moritz, B. 32, 2531 (1899).
[2]) Wolffenstein und Moritz, B. 32, 432, 2531 (1899).
[3]) Wolffenstein und Kattwinkel, B. 34, 2423 (1901); 37, 3221 (1904).
[4]) Wolffenstein und Fischer, B. 37, 3215 (1904).
[5]) Wolff und Wolffenstein, B. 37, 3213 (1904). [6]) Kempf, B. 38, 3965 (1905).

wird durch das Hypochlorit hauptsächlich I gebildet, bei höherer Temperatur, weniger Lauge und überschüssigem Hypochlorit entsteht II [1]).

2. Verknüpfung von Methylengruppen.

Die Verkettung erfolgt besonders leicht, wenn die Wasserstoffatome durch benachbarte ungesättigte Gruppen beweglich werden, entweder über die Metallverbindungen hinweg durch Jod, oder auch direkt.

Behandelt man Natriumacetessigester in ätherischer Suspension mit der berechneten Menge **Jod**, so erfolgt ganz glatte Bildung von *Diacetbernsteinsäureester* [2]):

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOR \\ CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOR \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOR \end{matrix}$$

Malonsäureester gibt ebenso durch Jod *Aethantetrakarbonsäureester*, bzw. mit der Dinatriumverbindung *Aethylentetrakarbonester* [3]).

$$(COOR)_2 \cdot C : C(COOR)_2.$$

Das Benzylzyanid in das *Dizyanstilben* zu verwandeln

$$2\,C_6H_5CH_2CN \rightarrow C_6H_5C(CN):C(CN)C_6H_5 \leftarrow C_6H_5CH(CN)\cdot CH(CN)C_6H_5$$

gelingt nur, wenn man ersteres zuerst mit 2 Atomen Jod und danach erst mit 2 Atomen Natrium, in acetonfreiem Methylalkohol gelöst, behandelt, während bei der umgekehrten Arbeitsweise stets Verharzung eintritt. Auch das Diphenylbernsteinsäurenitril kann auf die gleiche Art zu der ungesättigten Verbindung oxydiert werden [4]).

Um die Methylengruppe des Fluorenmoleküls mit einer zweiten zu verknüpfen, leitet man Fluoren über erhitztes **Bleioxyd**, wobei der rote Kohlenwasserstoff *Dibiphenylenäthylen*

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C : C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

entsteht [5]).

Oxydation des Fluorens zu Dibiphenylenäthylen. Besser erhält man den Kohlenwasserstoff, wenn man 25 g Fluoren mit 100 g Bleioxyd im Metalltiegel erst auf 250°, dann auf 310° und schließlich auf 355° erhitzt, das Produkt mit Schwefelkohlenstoff auszieht und den Verdampfungsrückstand über die Pikrinsäureverbindung reinigt [6]).

Ganz auffallend leicht vollzieht sich die Verknüpfung zweier Moleküle, wenn die Methylengruppe, einem Karbonyl benachbart, Bestandteil eines einem Benzolkern angegliederten Ringes ist.

Das aus Indoxylschwefelsäure (Harnindikan) durch verdünnte Salzsäure entstehende *Indoxyl* geht beim Behandeln mit **Eisenchlorid** und Salzsäure

---

[1]) Ris und Simon, B. 30, 2618 (1897); Green und Wahl, B. 30, 3098 (1897).
[2]) Rügheimer, B. 7, 892 (1874).
[3]) Conrad und Bischoff, A. 214, 68, 76 (1882).
[4]) Knoevenagel und Chalanay, B. 25, 288 (1892).
[5]) v. Dorp und Harpe, B. 8, 1049 (1875).
[6]) Gräbe und Stindt, A. 291, 2 (1896).

quantitativ in *Indigo* über, sehr glatt auch in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff [1]), ein Verfahren, das heute technisch ist, nachdem das Indoxyl und seine Derivate aus Phenylglyzin und Phenylglyzinorthokarbonsäure leicht zugänglich geworden ist.

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!>\!CH_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 2\,H_2$$

Indoxyl (Pseudoform) Indigo

Auch **rauchende Schwefelsäure** führt, bei einem bestimmten Gehalt an Anhydrid, Indoxyl oder die Indoxyl liefernden Substanzen in *Indigo* bzw. *Indigosulfosäure* über, während gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure kein Indigoblau erzeugt [2]).

Im Anschluß hieran sei die Oxydation des Indols zu *Indigo* angeführt, die offenbar über das Oxyindol (bz. Indoxyl) hinwegführt. Indol läßt sich nach Nencki [3]) durch **Ozon,** allerdings nur unter Verharzung und mit geringer Ausbeute, in Indigo überführen, ferner durch mit Hilfe von Sulfiten **aktivierten Luftsauerstoff** [4]) oder durch **Carosche Säure** [5]).

Oxydation von Indol zu Indigo. 5 Teile Indol werden in 3 Liter Wasser gelöst, mit 10 Teilen Natriumsulfit in 50 Teilen Wasser oder 50 Teilen Bisulfitlauge versetzt. Bläst man nun Luft hindurch, so bekommt die Lösung eine grüne Fluoreszenz und scheidet beim Alkalisieren und Luftdurchblasen Indigo ab. — 5 Teile Indol werden mit 20 Teilen Wasser verrieben und mit Caroschem Reagens (bereitet aus 25 g $K_2S_2O_8$, 28 g Schwefelsäure [66° Bé] und 1000 Teilen Eis) versetzt. Nach einer Stunde wird der Indigo abfiltriert. Auch mit alkalischer Caroscher Säure entsteht Indigo.

Darstellung von Caroscher Säure nach D.R.P. 105857 (1899) [6]). *In 20 g konzentrierte Schwefelsäure wird während einer Stunde 18 g Kaliumpersulfat eingetragen, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Neutralisieren durch Soda Anilinwasser in Nitrosobenzol überführt. Für viele Zwecke verdünnt man mit 80 bis 100 Teilen Eiswasser und neutralisiert. (Vgl. XIV, 1.)*

Behandelt man Indol mit einem großen Überschuß von Natriumbikarbonat und fügt langsam $\frac{n}{10}$ Jodlösung hinzu, so erhält man neben β-Jodindol 40 % Ausbeute an *Indigo* [7]).

Ganz analog dem oben angeführten Indoxyl verhält sich das Kumaranon, das beim Erwärmen mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oder besser **Fehlingscher Lösung** die tiefrote Lösung des *Oxindigorots* gibt [8]). Der Farbstoff ist bisher in reinem Zustand noch nicht bekannt. Auch die Homologen des Kumaranons $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\!>\!CH_2$ zeigen die gleiche Reaktion [9]).

[1]) Baumann und Tiemann, B. 12, 1101 (1879).
[2]) Bayer & Co., D.R.P. 63218 (1890); Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 68372 (1891); B. 26, Ref. 633 (1893).
[3]) Nencki, B. 8, 727 (1875).
[4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 130629 (1902).
[5]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 132405 (1902).
[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik.
[7]) Pauli und Gundermann, B. 41, 4007 (1908).
[8]) Friedländer und Neudörfer, B. 30, 1082 (1897).
[9]) Stoermer und Bartsch, B. 33, 3175 (1900).

Ein vollständiges Ebenbild des Indigos ist auch hinsichtlich dieser Reaktion die entsprechende Schwefelverbindung, das *Thioindigorot*, das aus Oxythionaphten $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} S \\ CO \end{matrix}\right\rangle CH_2$ durch alkalische Oxydationsmittel, am besten **Ferrizyankalium,** technisch dargestellt wird [1]).

Auch das Oxyisokarbostyril zeigt die gleiche Erscheinung der Oxydation durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Sie gelingt noch besser in salzsaurer Lösung durch **Eisenchlorid** oder **Wasserstoffsuperoxyd** oder **Bichromat** [2]).

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ | \\ CO - CH_2 \end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO - NH & NH - CO \\ | & | \\ CO - C = & C - CO \end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Oxyisokarbostyril — Karbindigo

Abweichend verläuft dagegen die Oxydation bei dem analog gebauten Diketohydrinden, das nicht, wie V. Kaufmann [3]) annahm, zu *Indenigo* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ oxydiert wird, sondern zum *Dioxynaphtacenchinon*. Man löst das Keton kalt in verdünnter Kalilauge und fügt fein gepulvertes **Kaliumpersulfat** von 80% hinzu, wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muß. Das nach kurzem Erwärmen ausgeschiedene Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet ziegelrote Nadeln.

Es ist identisch mit dem *Isoäthindiphtalid* [4])

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH):C\cdot CO \\ | \\ C(OH):C\cdot CO \end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Diketohydrinden — Dioxynaphtacenchinon

3. Verknüpfung von Acetylengruppen.

Die Verkettung von Acetylenresten erfolgt, wenn man die Kuprosalze des Acetylens in Ammoniak verteilt und mit **Luft** schüttelt [5]). Besser gelingt es mit **Ferrizyankalium** [6]) (1 Mol. der Kupferverbindung, 1 Mol. Kali, 1 Mol. Ferrizyankalium). Wenn bei der Behandlung damit die voluminösen Flocken der Kuproverbindung sich in einen körnigen Niederschlag verwandelt haben (nach 24 Stunden), wird derselbe gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Phenylacetylen liefert so *Diphenyldiacetylen*

$$2\,C_6H_5\cdot C \vdots C\cdot Cu + O = C_6H_5\cdot C \vdots C\cdot C \vdots C\cdot C_6H_5 + Cu_2O.$$

Ebenso verhält sich die Kupferverbindung des Nitrophenylacetylens, o-Acetamidophenylacetylens und ein Gemisch von Phenylacetylen und o-Nitro-

[1]) Friedländer, N. 39, 1062 (1906); Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D.R.P. 197162 (1908); Kalle & Co., D.R.P. 194254 (1908). (Hier durch Erhitzen mit Schwefel.)

[2]) Gabriel und Colman, B. 33, 997 (1900); B. 35, 2426 (1902).

[3]) V. Kaufmann, B. 30, 382 (1897).

[4]) Gabriel und Leupold, B. 31, 1285 (1898).

[5]) Glaser, A. 154, 159 (1870).

[6]) Baeyer und Landsberg, B. 15, 57 und 60 (1882).

phenylacetylen. Auch in der aliphatischen Reihe ist die Reaktion ausführbar. Allylenkupfer liefert *Dimethyldiacetylen* [1])

$$CH_3 \cdot C : C - C : C \cdot CH_3.$$

Andere Oxydationsmittel als Ferrizyankalium versagen, ebensowenig sind andere Salze, wie die Silber- oder Quecksilbersalze, verwendbar. Die allein brauchbaren Kupferverbindungen erfordern aber nach neuerer Untersuchung [2]) fast die doppelte Menge Sauerstoff, als sich nach obiger Gleichung berechnet.

4. Verknüpfung von Methylgruppen mit aromatischen Resten.

Bei der Oxydation von Toluol durch **Braunstein in mit Eisessig verdünnter konzentrierter Schwefelsäure** entsteht *o-* und *p-Tolylphenylmethan* in einer Ausbeute von 39.5 % der Theorie, wobei der Vorgang wohl der ist:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_5\ CH_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4\,(CH_3) + H_2O.$$

Mesitylen ergibt 13.6 % *Pentamethyldiphenylmethan*

$$(CH_3)_2\,C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2\,(CH_3)_3.$$

Dibenzyl- und Diphenylderivate entstehen nicht [3]).

5. Verknüpfung aromatischer Reste.

Die Verknüpfung von Benzolkernen gelingt häufig schon ohne Zusatz eines Oxydationsmittels unter spontanem Wasserstoffaustritt. Bekanntlich kann man Benzol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr in *Diphenyl*, Diphenylmethan in *Diphenylenmethan*, Diphenylamin in *Karbazol* überführen [4]). Zuweilen gelingt die Verkettung besser, wenn das Rohr mit Bleioxyd gefüllt ist, das wasserstoffentziehend wirkt, oder wenn man die betreffenden Substanzen mit Bleioxyd gemischt aus Retorten destilliert. In dieser Weise geht z. B. Phenol, mit der 1—1½ fachen Menge Bleioxyd destilliert, in *Diphenylenoxyd* über [5]): $2\,C_6H_5 \cdot OH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2 + H_2O$. Die Naphtole geben so *Dinaphtylenoxyde* [6]).

Bei dem dem Benzol so ähnlichen Thiophen findet die Verkettung zweier Thiophenreste zum *α-α-Dithienyl* schon in der Kälte durch **Schwefelsäure** statt. Man trägt 5 g Thiophen in 50 g eiskalte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure ein, gießt in Eiswasser und destilliert mit Wasserdampf. Die Oxydation gelingt nur mit rauchender Säure [7]).

$$2\,C_4H_4S + O = C_4H_3S \cdot C_4H_3S + H_2O.$$

Auffallend leicht erfolgt die Kondensation bei Phenolen, schon durch schwach wirkende Oxydationsmittel, wie **Eisenchlorid,** eine Reaktion, die zuerst

[1]) Griner, C. r. 105, 283 (1887). [2]) Straus, A. 342, 192 (1905).
[3]) Weiler, B. 33, 464 (1900). [4]) Gräbe, A. 174, 194 (1874).
[5]) Gräbe, B. 7, 396 (1874); A. 174, 190 (1874).
[6]) Knecht u. Unzeitig, A. 209, 134 (1881). [7]) Töhl, B. 27, 666 (1894).

bei den Naphtolen beobachtet ist. α- oder β-Naphtol in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid zusammengebracht, gibt sofort eine Ausscheidung von α- resp. *β-Dinaphtol* [1].

OH OH OH OH

α-Dinaphtol β-Dinaphtol

Ebenso geht Thymol in *Dithymol* über [2]. Größer wird die Ausbeute, wenn man z. B. β-Naphtol in Äther löst, wasserfreies Eisenchlorid hinzugibt und 30—40 Stunden kocht. Ausbeute 60 % an *Dinaphtol* [3]. Auch mit **Kupferacetat** (oder **-chlorid**) kann man es bequem so gewinnen [4].

Vanillin gibt mit einer heißen Eisenchloridlösung sogenanntes *Dehydrodivanillin* [5] $(CH_3O)(OH)(CHO) \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_2(CHO)(OH) \cdot (OCH_3)$, während Phenol und o-Nitrophenol beim Behandeln mit **Permanganat,** ersteres in saurer, letzteres in alkalischer Lösung die entsprechenden *Diphenyl*derivate gibt, *Dioxydiphenyl* $OH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und *Dinitrodioxydiphenyl* [6] $(OH)(NO_2) \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)(OH)$.

Auf sehr verschiedenartige Weise läßt sich das Pseudokumenol in ein Diphenylderivat überführen, nämlich beim Erwärmen mit **Eisenchloridlösung** oder beim Schütteln mit verdünnter **Salpetersäure** (1 Teil rote rauchende Säure, 4—5 Teile Wasser) oder beim Erwärmen von Pseudokumenol in Eisessig mit einer konzentrierten Lösung der halben Menge **Bichromat in Eisessig.** Bei langsamem Verdunsten kristallisiert dann das *Diphenol* aus. 50 bis 60 % Ausbeute [7].

Das *Dipseudokumenol* $(OH)(CH_3)_3C_6H \cdot C_6H(CH_3)_3(OH)$ ist ferner das Hauptprodukt der Reaktion, wenn man bei der Diazotierung des Pseudokumidins statt eines Moleküls zwei Moleküle **salpetrige Säure** verwendet. Auch durch Einwirkung von **Chlor** in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht es [8].

Findet die Verkettung der Benzolkerne wie bei den nicht p-substituierten Phenolen in der p-Stellung statt, so kann die Oxydation unter bestimmten Bedingungen noch weiter gehen, nämlich bis zum zugehörigen *Diphenochinon.* Dies ist der Fall bei der seit langem bekannten Bildung des *Cedrirets* oder *Coerulignons* aus Pyrogalloldimethyläther:

$$2\,C_6H_3\begin{cases}OCH_3\ (1)\\ OH\ \ (2)\\ OCH_3\ (3)\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}CH_3O\\ OH\\ CH_3O\end{matrix}{-}C_6H_2 \cdot C_6H_2{-}\begin{matrix}OCH_3\\ OH\\ OCH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3O\\ O:\\ CHO_3\end{matrix}C_6H_2 : C_6H_2\begin{matrix}OCH_3\\ :O\\ OCH_3\end{matrix}$$

Pyrogalloldimethyläther Diphenol Coerulignon

[1]) Dianin, B. 6, 1252 (1873); 7, 125 (1874); 8, 166 (1875).
[2]) Dianin, B. 15, 1194 (1882). [3]) Walder, B. 15, 2166 (1882).
[4]) Fosse, Bl. [3] 19, 611 (1898). [5]) Tiemann, B. 18, 3493 (1885).
[6]) Dianin, B. 25, Ref. 335 (1892); Goldstein s. Beilstein, II 990 (1874).
[7]) Auwers, B. 17, 2983 (1884); 18, 2660 (1885).
[8]) Auwers, B. 29, 1105 (1896).

welch letzteres durch alle möglichen Oxydationsmittel, **Bichromat und Eisessig, Chlor, Brom, Salpetersäure,** nahezu quantitativ das *Diphenochinon* liefert [1].

Besonders günstig scheint für solche Kondensation und Oxydation zum Chinon die Di-o-substitution zu sein, denn nach Auwers und v. Markovits [2]) gibt das vic. m-Xylenol durch Chromsäure-Eisessig oder Eisenchlorid mit 70% Ausbeute das *Tetramethyldiphenochinon:*

$$\begin{array}{lcl} (1)\ CH_3\diagdown & & \diagup CH_3\ (1) \\ (2)\quad O:C_6H_2 & : & C_6H_2:O\quad (2) \\ (3)\ CH_3\diagup & & \diagdown CH_3\ (3) \end{array}$$

und das β-Phenyl-α-naphtol geht in alkalischer Lösung durch Ferrizyankalium quantitativ in ein violettrotes Zweikernchinon, das *Diphenylbinaphton* über:

OH · C_6H_5 (Naphthalinring) · C_6H_5 OH → O · C_6H_5 (Naphthalinring) = · C_6H_5 O

Genau so verhält sich ein tetramethoxyliertes Derivat des genannten Naphtols, das zu einem blauen Farbstoff, dem *Oktomethoxyl-diphenyl-binaphton* oxydiert wird [3]).

Bei Benzolkarbonsäuren ist eine solche Verknüpfung zweier aromatischer Reste durch Oxydation seltener beobachtet. Benzoësäure liefert beim Schmelzen mit Kali neben mehreren anderen Säuren auch *m-* und *p-Diphenylkarbonsäure* [4]). Leichter findet bei Aminen und deren Abkömmlingen, ähnlich wie bei den Phenolen, die Verkettung statt. So kann man das p-Tolyl-β-naphtylamin, nicht durch Chromsäure, wohl aber durch **Eisenchlorid** in Eisessiglösung und noch besser durch Oxydation der Base mit **Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von etwas Chlorzink** in *Ditolyldiamidodinaphtyl* überführen [5]).

Auch das Dimethylanilin erleidet, beim Behandeln mit 3 Mol. **Bleisuperoxyd** in schwefelsaurer Lösung, eine solche Oxydation, und zwar zum *Tetramethylbenzidin* [6]). Besser gelingt die Umwandlung durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur, wenn gewisse Substanzen, wie Terpentinöl, Quecksilber u. a. als Sauerstoffüberträger angewandt werden [7]). Noch leichter gelingt sie in schwefelsaurer Lösung durch

---

[1]) A. W. Hofmann, B. 11, 329 (1878); Liebermann, A. 169, 221 (1873).
[2]) Auwers und v. Markovits, B. 38, 226 (1905).
[3]) Decker, A. 362, 318 (1908). [4]) Barth und Schreder, M. 3. 808 (1882).
[5]) Witt, B. 21, 726 (1888). [6]) Michler und Pattinson, B. 17, 115 (1884).
[7]) Rosenthal, D.R.P. 127179, 127180 (1900); Ullmann und Dieterle, B. 37, 23 (1904).

Permanganat in der Kälte, wobei zunächst ein *Diphenochinondiimoniumsulfat* entsteht, welches durch Behandeln mit schwefliger Säure reichlich *Tetramethylbenzidin* liefert [1]).

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{2\,C_6H_5\,N(CH_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Tetramethylbenzidin}}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\,N(CH_3)_2} \leftarrow \underset{\text{Diphenochinontetramethyldiimoniumsulfat}}{\underset{SO_4H\qquad\qquad\qquad\qquad SO_4H}{(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2}}$$

Monomethylanilin geht nicht in ein Benzidin über.

Hierher gehört auch die Bildung von *Azofarbstoffen der Benzidinreihe*, die in sehr interessanter Weise aus einfachen Benzolazofarbstoffen durch Oxydation mittels **Braunstein** in konzentrierter schwefelsaurer Lösung aufgebaut werden können.

Darstellung von Kongorot aus Benzolazonaphtionsäure. Man behandelt z. B. 3,6 T. Benzolazonaphtionsäure in 30 T. Schwefelsäure (66 Bé) mit 2 T. Braunstein (von 50%) bei 20—25°. Die rote Lösung geht dabei in Blau über und, auf Eis gegossen, fällt der Farbstoff, *Kongorot*, aus [2]).

$$\underset{\text{Benzolazonaphtionsäure}}{\begin{array}{l} H\,C_6H_4\cdot N=N\cdot C_{10}H_5\!<\!\begin{array}{l}NH_2\\SO_3H\end{array}\\ H\,C_6H_4\cdot N=N\cdot C_{10}H_5\!<\!\begin{array}{l}NH_2\\SO_3H\end{array}\end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Kongorot}}{\begin{array}{l} C_6H_4\cdot N=N\cdot C_{10}H_5\!<\!\begin{array}{l}NH_2\ \ (1)\\SO_3H\ (4)\end{array}\\ |\\ C_6H_4\cdot N=N\cdot C_{10}C_5\!<\!\begin{array}{l}NH_2\ \ (1)\\SO_3H\ (4)\end{array}\end{array}}$$

Ganz analog werden erhalten *Azoblau*, *Benzazurin*, *Benzopurpurin*, *Chrysamin* u. a. Auch die Dis- und Polyazofarbstoffe lassen sich so zu Benzidinfarbstoffen oxydieren.

6. Oxydation von Phenylhydrazonen zu Hydrotetrazonen, Osazonen, Tetrazolinen und Dehydrohydrazonen.

In sehr vielseitiger Weise werden die Phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde durch Oxydationsmittel verändert. Es kann dabei eine Verknüpfung lediglich von Stickstoffatomen, oder von Kohlenstoffatomen, oder von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen statthaben.

Behandelt man die Phenylhydrazone, z. B. Benzalphenylhydrazon (I), in Äther- oder Ligroinlösung mit dem gleichen Gewicht **Amylnitrit** einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickoxyd das Oxydationsprodukt, z. B. *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* (II), aus:

$$\text{I}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH=N\cdot NH\,C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH=N\cdot NH\,C_6H_5\end{array} \rightarrow \text{II}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH=N-N\cdot C_6H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad\ \ |\\ C_6H_5\cdot CH=N-N\cdot C_6H_5\end{array}$$

Diese Reaktion entspricht der im Kapitel XIII, 4 (Seite 64) geschilderten Bildung von Osotetrazinen aus Osazonen. Das Hydrotetrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, gerade wie die Hydrazone bei

[1]) Willstätter und Kalb, B. 37, 3765, 3770 (1904).
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 84893, 88595 (1896).

der Bülowschen Reaktion[1]), daher entstehen auch wohl solche bei dieser Reaktion[2]). Auch **gelbes Quecksilberoxyd** bewirkt die gleiche Oxydation[3]).

Oxydiert man das Hydrazon **bei Gegenwart von Natriumäthylat durch Jod,** so erhält man, wie Ingle und Mann[4]) fanden, neben dem obigen Hydrotetrazon noch ein (α-)*Benzilosazon*, das von dem schon bekannten (β-Osazon) verschieden ist und sich durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH & & HC\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ N\cdot NHC_6H_5 & & C_6H_5NH\cdot N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ | & & \| \\ N\cdot NHC_6H_5 & & C_6H_5NH\cdot N \end{matrix}$$

Benzalphenylhydrazon — Syn-(α-)Benzilosazon

Noch besser erhält man das α-Osazon, wenn man nach Biltz[5]) das Hydrazon (10 g) mit einer Lösung von 20 g Kali in 50 Teilen Wasser und 200 Teilen Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt unter Durchsaugen eines kohlensäurefreien **Luftstroms.** Ebenso erhält man auch andere *Osazone*, z. B. das aus Salicylaldehydhydrazon, Vanillinhydrazon usw.[6]).

Ein drittes Oxydationsprodukt entsteht in kleiner Menge (8%) aus dem Benzalphenylhydrazon (I) bei der Ingle-Mannschen Reaktion, wie Bamberger und Grob[7]) fanden, das *Tetraphenyltetrazolin* (II):

$$\text{I}\quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH{=}N\!-\!NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\!-\!N{=}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{II}\quad \begin{matrix} & N & \\ C_6H_5\cdot C & & N\cdot C_6H_5 \\ | & & \\ C_6H_5\cdot N & & C\cdot C_6H_5 \\ & N & \end{matrix}$$

Ein viertes Produkt der Oxydation, offenbar ein Zwischenprodukt bei der Gewinnung des Tetrazolins, ist das von Minunni entdeckte *Dehydrobenzalphenylhydrazon*. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation nach v. Pechmann oder in verdünnter Chloroformlösung durch **Quecksilberoxyd;** in ätherischer Lösung entsteht bei genügender Verdünnung nur diese Verbindung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:CHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CHC_6H_5 \end{matrix}$$

Die Verbindung gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat und Jod das *Tetrazolin*[8]).

Bei den aliphatischen Aldehydphenylhydrazonen vollzieht sich diese Oxydation bei weitem nicht so leicht. Die *Osazon*bildung ist z. B. beobachtet beim Acetaldehydphenylhydrazon, das beim Erhitzen am Rückflußkühler geringe

[1]) Bülow, A. 236, 195 (1886). [2]) v. Pechmann, B. 26, 1045 (1893).
[3]) Curtius, J. pr. 62, 83 (1900). [4]) Ingle und Mann, Soc. 67, 61 (1895).
[5]) Biltz, A. 305, 169 (1899). [6]) Biltz, A. 308, 1 (1899); 324, 310 (1902).
[7]) Bamberger und Grob, B. 34, 523 (1901).
[8]) Minunni und Rap, G. 26, I 441 (1896); B. 29, Ref. 591 (1896).

Mengen *Diacetylosazon* liefert [1]) und beim Formaldehyd, der in stark essigsaurer, sehr verdünnter Lösung beim Behandeln mit Phenylhydrazin bei etwas erhöhter Temperatur *Glyoxalosazon* entstehen läßt [2]).

7. Verknüpfung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen.

Hierher gehören eine Reihe von intermolekularen Kondensationen, die durch Oxydationsmittel besonders bei aromatischen Aminen hervorgerufen werden, die Bildung von Phenazinen, Naphtazinen usw. Während Anilin und seine Homologen nicht durch Oxydation in *Phenazine* überführbar sind, läßt sich β-Naphtylamin durch **Chlorkalk** zum asymm. *(α-β)-Naphthazin* oxydieren [3]).



Ebenso die 2-6-Naphtylaminsulfosäure durch **Natriumhypochlorit** [4]).

Bei der Oxydation von o-Diaminen mit Eisenchlorid in Eisessiglösung bilden sich ebenfalls *Phenazine, Diaminophenazin* neben *Oxyaminophenazin* [5])

$$C_6H_4\langle{NH_2 \atop NH_2} + C_6H_4\langle{NH_2 \atop NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_6H_2\langle{NH_2\,[OH] \atop NH_2}$$

Auch gehört hierher die Gruppe des *Toluylenrots*, deren Farbstoffe durch gemeinsame Oxydation eines m- mit einem p-Diamin entstehen, nach Durchlaufung der Zwischenstufe des Toluylenblaues [6]). Vgl. XII, 4 (S. 54).

$$\underset{\text{p-Diamin}}{\underset{(4)}{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}\langle{\overset{(1)}{NH_2} \atop \underset{(1)}{NH_2}}} \quad \underset{\text{m-Diamin}}{C_6H_3\langle{CH_2 \atop \underset{(3)}{NH_2}}} \longrightarrow \underset{\text{Toluylenrot}}{\overset{Cl}{(CH_3)_2N:C_6H_3}\langle{N \atop NH}\rangle C_6H_2\langle{CH_3 \atop NH_2}}$$

Ein vollkommnes Analogon bietet auch die Bildung des *Indanthrens* aus β-Aminoanthrachinon. Man erhält diesen Farbstoff beim Verchmelzen von 100 g

[1]) Japp und Klingemann, A. 247, 223 (1888).
[2]) v. Pechmann, B. 30, 2460 (1897).
[3]) Claus und Jaeck, D.R.P. 78748 (1892).
[4]) Meigen und Normann, B. 33, 2717 (1900).
[5]) Ullmann und Mauthner, B. 35, 4302 (1902); 36, 4026 (1903).
[6]) Witt, B. 12, 931 (1879).

β-Aminoanthrachinon mit 500 g **Kali** und 20 g **Kaliumnitrat** bei 200°—250° und nachfolgendem Eintragen der Schmelze in Wasser [1])

$$2\,C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\diagdown}{CO\diagup}C_6H_3\cdot NH_2 \rightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\diagdown}{CO\diagup}C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\diagdown}{NH\diagup}C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO}{\diagdown CO}C_6H_4.$$

Endlich ist noch die Bildung mancher Chinonimidfarbstoffe zu dieser Klasse der intermolekularen Oxydation zu rechnen, so die Bildung von *Resorufins* bei der Oxydation eines Gemisches von Amidoresorzin mit Resorzin oder Phenol, oder von p-Amidophenol mit Resorzin, in schwefelsaurer Lösung durch **Braunstein** [2]):

OH | | · NH₂ OH | | OH → O: | | · OH (O, N)

Resorufin

8. Verknüpfung von Kohlenstoff und Schwefel.

Für diese Art der Oxydationsverkettung sei als Beispiel die Bildung von *Benzothiazolen* aus Thioaniliden angeführt. Man oxydiert letztere in alkalischer Lösung durch **Ferrizyankalium** in der Kälte, wobei direkt *Benzothiazole* ausfallen.

Thiobenzanilid liefert *Phenylbenzothiazol:*

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{H\ HS}\diagdown\!\!\diagup C\cdot C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown S \diagup}C\cdot C_6H_5.$$

Analog verhält sich Thioacetanilid [3]).

9. Verknüpfung von Stickstoffatomen.

Die direkte Verknüpfung von Stickstoffatomen führt bei Aminen zu Azoxy- oder Azoverbindungen, bei Hydrazinen zu Tetrazonen.

Die Bildung von *Azoxyverbindungen* bei der Oxydation von Anilinen ist verhältnismäßig selten beobachtet worden, z. B. bei der Oxydation durch **Wasserstoffsuperoxyd,** wobei es offenbar im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5\cdot NHOH + C_6H_5\,NO = C_6H_5\cdot \underset{\underset{O}{\diagdown}}{N} - N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

entsteht [4]). Dies seltne Vorkommen ist darauf zurückzuführen, daß das bei der Oxydation entstehende Phenylhydroxylamin sich zu rasch weiter zum Nitrosobenzol oxydiert, das dann seinerseits mit noch vorhandenem Anilin *Azobenzol* liefert. Diese Verbindung entsteht bei direkter Oxydation des salzsauren Anilins durch

[1]) Bohn, Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 129845 (1902); Scholl, B. 36. 3410 (1903).

[2]) Nietzki, Dietze und Mäckler, B. 22, 3036 (1889).

[3]) Jacobson, B. 19, 1068 (1886). [4]) Prud'homme, Bl. [3], 7, 621 (1892).

Permanganat[1] oder bei der Einwirkung von **Chlorkalk** auf eine Lösung von Anilin in Chloroform[2]. Auch bei Derivaten des Anilins gelingt die Überführung, oft noch besser. Sulfanilsäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ geht durch 4%ige Permanganatlösung in der Kälte in *Azobenzoldisufosäure* $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ über[3]. Erwärmt man 4, 6-Dibromanilin-3-sulfosäure mit einer 5%igen Lösung desselben Oxydationsmittels bis auf 45°, so scheidet sich alsbald das Kaliumsalz der *Tetrabromazobenzoldisulfosäure* ab[4]. Die Nitroaniline liefern sehr glatt, aber besser mit **Chlornatron**, *Dinitroazobenzole*[5].

Benzidin, der gleichen Reaktion unterworfen, liefert *Diaminoazodiphenyl* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Oxydation des Benzidins zu Diaminoazodiphenyl. Man erhitzt 20 g Benzidin in einem Liter Chloroform mit 100 g **Bleisuperoxyd** unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde, kocht nach dem Abfiltrieren den Bleischlamm wiederholt mit Chloroform aus und erhält nach dem Eindampfen der Lösung auf 400 ccm 3 g des *Azobiphenyl*derivates in gelbroten Nadeln. Intermediär entsteht *Diphenochinondiimin*, das sich alsbald zu dem Azokörper polymerisiert[6].

Selbst die Amine komplizierter stickstoffhaltiger Ringe lassen sich, oft sogar recht glatt, in Azokörper überführen. Amidomethyltriazol gibt fast die theoretische Ausbeute an *Azomethyltriazol*, wenn man die Lösung mit 4 Mol. Natronhydrat versetzt und dann in der Hitze gepulvertes Permanganat bis zur bleibenden Grünfärbung einträgt. Man saugt dann ab und fällt den Azokörper durch Salzsäure als schwefelgelbes Pulver[7].

$$2\ \begin{array}{l} N - NH \\ \vert \qquad\quad > C \cdot NH_2 \\ CH_3 \cdot C - N \end{array} \longrightarrow CH_3 \cdot [\ \ ] \cdot N = N \cdot [\ \ ] \cdot CH_3$$

Analog verhält sich das nicht methylierte Aminotetrazol[8].

Die Oxydation der unsymmetrischen Hydrazine zu *Tetrazonen* erfolgt meist durch **Quecksilberoxyd**, indem man das Hydrazin damit in wäßriger oder ätherischer Lösung behandelt, bis keine Reaktion mehr eintritt; oder man schüttelt mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen und gut gekühlten Lösung von **Eisenchlorid**. Diäthylhydrazin, Methylbutylhydrazin, Methylphenylhydrazin sind so mittels Quecksilberoxyd in *Tetraäthyltetrazon*[9] $(C_2H_5)_2N \cdot N : N \cdot N(C_2H_5)_2$, *Dimethyldibutyltetrazon*[10] und *Dimethyldiphenyltetrazon*[11] übergeführt worden; Diphenylhydrazin mittels Eisenchlorid ins *Tetraphenyltetrazon*[12]. α-Allylphenylhydrazin wird nur durch Eisenchlorid in das Tetrazon verwandelt, durch Quecksilberoxyd in ganz anderer Weise verändert[13]. Dibenzylhydrazin gibt in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilberoxyd behandelt unter Stickstoffentwicklung glatt *Dibenzyl*, ebenso die o-Dinitroverbindung[14]. Wenn man es aber in der zehnfachen Menge Chloroform löst,

[1] Glaser, A. 142, 365 (1867). [2] Schmitt, J. pr. 18, 196 (1878).
[3] Laar, B. 14, 1928 (1881). [4] Rodatz, A. 215, 218 (1882).
[5] Meigen und Normann, B. 33, 2714 (1900).
[6] Willstätter und Kalb, B. 38, 1239 (1905); 39, 3474 (1906).
[7] Thiele und Heidenreich, B. 26, 2600 (1893). [8] Thiele, A. 303, 57 (1898).
[9] E. Fischer, A. 199, 319 (1879).
[10] Franchimont und van Erp, B. 29, Ref. 424 (1896).
[11] E. Fischer, A. 190, 167 (1877). [12] E. Fischer, A. 190, 182 (1877).
[13] Michaelis und Claessen, B. 22, 2235 (1889).
[14] Busch und Weiß, B. 33, 2701 (1900).

auf 0° abkühlt und dann langsam mit Quecksilberoxyd behandelt, so hinterläßt die filtrierte und eingedampfte Lösung kristallinisches *Dibenzyltetrazon*[1]).

Eine besonders lange Kette von Stickstoffatomen ergibt das Diazobenzolphenylhydrazin bei der Oxydation.

Oxydation des Diazobenzolphenylhydrazins. Man löst 5 g des Hydrazins in 35 ccm Äther und turbiniert die Lösung mit 130 ccm einer 1%igen Permanganatlösung eine Viertelstunde lang kräftig, dann versetzt man mit schwefliger Säure und filtriert schnell. Das gelbe *Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon* bleibt zurück. Die Ausbeute ist sehr gering, bei den Homologen besser[2]).

$$\underset{\text{Diazobenzolphenylhydrazin}}{2\,C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon}}{C_6H_5N : N \cdot N(C_6H_5)N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5.}$$

XV. Addition von zwei Hydroxylen an Doppelbindungen.

1. Addition von Hydroxylen an ungesättigte Säuren.

Die Addition von zwei Hydroxylgruppen an ungesättigte Säuren mittels **Kaliumpermanganat** ist zuerst von Tanatar[3]) bei der Fumarsäure beobachtet: die richtige Deutung der Reaktion ist aber erst von Kekulé und Anschütz[4]) gegeben worden, die die *Dioxyfumarsäure* als *Trauben*säure erkannten, ebenso wie das Oxydationsprodukt der Maleïnsäure als *Mesoweinsäure*[5]).

Fittig[6]) hat gezeigt, daß die Reaktion allgemeingültig ist und daß die ungesättigten Säuren leicht in sehr guter Ausbeute in Dioxysäuren übergehen. Man neutralisiert die zu oxydierende Säure mit Soda, verdünnt die Lösung stark (auf ein Teil Säure 60—100 Teile Wasser) und tröpfelt in die durch Eis beständig auf 0° abgekühlte Lösung eine 2%ige Kaliumpermanganatlösung (1 Mol. Permanganat : 1 Mol. Säure). Zahlreiche aliphatische wie aromatische *Dioxysäuren* sind so darstellbar, und es ist gleichgültig, ob die Doppelbindung sich in $\alpha\beta$-, $\beta\gamma$- oder einer andern Stellung befindet. Krotonsäure liefert so die *α-β-Dioxybuttersäure* (I), Allylessigsäure die *γ-δ-Dioxyvaleriansäure* (II)[7])

$$\text{I}\ CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH \qquad \text{II}\ CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Aus den Eigenschaften der entstehenden Dioxysäuren kann man einen Schluß auf die Stellung der Doppelbindung ziehen. Die α-β-Dioxysäuren sind sehr beständig und gehen nicht in Laktone über, die β-γ- und γ-δ-Dioxysäuren dagegen liefern schon beim Freimachen aus ihren Salzen neutrale, in Soda nicht lösliche *Oxylaktone*[8]).

[1]) Curtius u. Franzen, B. 34, 558 (1901). [2]) Wohl u. Schiff, B. 33, 2749 (1900).
[3]) Tanatar, B. 12, 2293 (1879). [4]) Kekulé u. Anschütz, B. 13, 2150 (1880).
[5]) Kekulé u. Anschütz, B. 14, 713 (1881). [6]) Fittig, B. 21, 920 (1888).
[7]) Fittig, A. 268, 8, 33 (1892). [8]) Fittig, A. 268, 5 (1892); B. 27, 2670 (1894).

Schon früher hatte Saytzew[1]) gefunden, daß die stereoisomeren Säuren, Ölsäure und Elaidinsäure (168 g Ölsäure, 50 g Kali, 4 l Wasser und 168 g Permanganat) zu zwei verschiedenen *isomeren Dioxystearinsäuren* oxydiert werden, die bei weiterer Oxydation mit alkalischem Permanganat in *Pelargonsäure* und *Azelainsäure* zerfallen, was für die Lage der Doppelbindung beweisend ist[2]).

$$\underset{\text{Dioxystearinsäuren}}{CH_3(CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_7COOH} \rightarrow \underset{\text{Pelargonsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7COOH} + \underset{\text{Azelainsäure}}{COOH(CH_2)_7 \cdot COOH}$$

Elaidinsäure läßt sich übrigens auch durch **Ammoniumpersulfat** in schwefelsaurer Lösung zur Dioxystearinsäure oxydieren[3]). Zimtsäure gibt in sehr guter Ausbeute mit Permanganat *Phenylglyzerinsäure*[1]) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$, die β-Benzalpropionsäure (oder Isophenylkrotonsäure) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ glatt das *Lakton* der *Phenyl-β-γ-dioxybuttersäure*[4])

```
C6H5 · CH · CHOH · CH2
       |           |
       O ——————— CO
```

Bei der Zimtsäure kann die Oxydation auch durch eine alkalische Lösung von **unterbromigsaurem Kali** erfolgen, wobei die Phenylglyzerinsäure in Form eines schwer löslichen Kaliumsalzes ausfällt[5]). Die mit der Zimtsäure stereoisomere *Allozimtsäure* gibt bei der Oxydation (mit Permanganat) eine mit der obigen Phenylglyzerinsäure (vom Smp. 141.5°) *stereoisomere Säure* vom Schmelzpunkt 121°[6]).

Bei Säuren mit mehreren Doppelbindungen tritt die gleiche Reaktion ein an der einen Doppelbindung, während die andere gesprengt wird. Cinnamenylakrylsäure zerfällt in *Benzaldehyd* und *Traubensäure*

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$$

Piperinsäure in *Piperonal* und *Traubensäure*. Die Oxydation muß in sehr stark verdünnter Lösung bei 0—4° mit einer ebenfalls sehr verdünnten Permanganatlösung ausgeführt werden[7]).

Auch bei ungesättigten Säuren stickstoffhaltiger Ringsysteme ist die Oxydation ausführbar. α-Chinolylakrylsäure liefert *Chinolylglyzerinsäure*[8]) $C_9H_6N \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

In abweichender Weise vollzieht sich die Oxydation des Indoxylsäureesters zu *Indoxanthinsäureester*, die man aber auf denselben Vorgang der Addition zweier Hydroxyle zurückführen kann. Bei dieser nur unter bestimmten Bedingungen sich vollziehenden Reaktion wird nach Baeyer[9]) der Ester durch kristallisiertes **Eisenchlorid in Acetonlösung** oxydiert, wobei man, um die

[1]) Saytzew, J. pr. 34, 304 (1886). [2]) Edmed, Soc. 73, 627 (1898).
[3]) Albitzky, J. pr. 67, 357 (1903). [4]) Fittig, B. 21, 920 (1888).
[5]) Erdmann, D.R.P. 107 228 (1899). [6]) Michael, B. 34, 3665 (1901).
[7]) Döbner, B. 23, 2372 (1890). [8]) Einhorn u. Sherman, A. 287, 35 (1895).
[9]) Baeyer, B. 15, 775 (1882).

zerstörende Wirkung der frei werdenden Salzsäure aufzuheben. Ferrihydrat zusetzen muß.

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C\cdot COOR \rightarrow \left(C_6H_4\langle{}^{C(OH)_2}_{NH}\rangle C(OH)\cdot COOR\right) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH)\cdot COOR$$

Bei Säuren der Acetylenreihe lagern sich zwei Hydroxylgruppen (oder ein Sauerstoffatom) an jedes Kohlenstoffatom an, so daß zwei benachbarte Ketogruppen entstehen. Stearolsäure I wird durch **rote rauchende Salpetersäure** in die gelbe *Stearoxylsäure* II übergeführt [1]).

$$I\ CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot C \vdots C(CH_2)_7\cdot COOH \rightarrow II\ CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot CO\cdot(CH_2)_7\cdot COOH,$$

ebenso Behenolsäure in die gelbliche *Behenoxylsäure* [2])

$$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot C \vdots C(CH_2)_{11}\cdot C\,COOH \rightarrow CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot CO\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH.$$

Die gleiche Oxydation läßt sich mit Permanganat bewirken [3]).

2. Addition von Hydroxylgruppen an Olefine, olefinische Alkohole, ungesättigte Terpene und ungesättigte aromatische Verbindungen (Allyl- und Propenylderivate).

Die Methode der Hydroxyladdition wurde von Wagner [4]) auf die Olefine, ungesättigten Alkohole usw., übertragen.

Oxydation eines Olefins zu einem Glykol. Man verteilt den Kohlenwasserstoff möglichst fein in Wasser oder löst den Alkohol darin und gibt das Permanganat in 1 %iger (ev. stärkerer Lösung) allmählich hinzu unter beständigem Schütteln. Man unterbricht, wenn etwa 1,5 bis 2 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gekommen sind. Nun destilliert man mit Wasserdämpfen unveränderten Kohlenwasserstoff ab und filtriert den Rückstand klar, wobei die Manganoxyde hellbraun aussehen. Bei Kohlenwasserstoffen leitet man in das Filtrat Kohlensäure, versetzt stark mit Pottasche und entzieht das *Glykol* durch Äther (und hernach die entstandenen Säuren durch Alkohol). Bei den ungesättigten Alkoholen wird das Filtrat von den Manganoxyden, die hier meist schwarz aussehen, bis auf 200 bis 300 ccm abdestilliert, mit Kohlendioxyd gesättigt und erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bis zur Sirupdicke eingeengt. Die *Glyzerine* werden durch Ätheralkohol extrahiert. Ausbeute an *Glykolen* etwa 50 % der Theorie, doch bleibt meist viel Olefin unangegriffen; Ausbeute an *Glyzerinen* oft bis 80 % [4]).

Aethylen ist so in *Aethylenglykol* übergeführt worden, Isopropyläthylen (34 g) in *Isopropyläthylenglykol* (25 g) $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$, Isobutylen (11 Liter) in *Isobutylenglykol* (22 g) $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2OH$, Trimethyläthylen (60 g) in *Trimethyläthylenglykol* (50 g) $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CHOH\cdot CH_3$.

Von Alkoholen geht Allylalkohol in reichlicher Menge in *Glyzerin* über, Aethylvinylkarbinol $C_2H_5\cdot CHOH\cdot CH:CH_2$ (28 g) in *Aethylglyzerin* $C_2H_5\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$ (15 g), daneben bei weitergehender Oxydation $C_2H_5\cdot CO\cdot COOH$ und $H\cdot COOH$ oder Propionsäure und Oxalsäure, Methylallylkarbinol $CH_3\cdot CHOH\cdot$

[1]) Overbeck, A. 140, 62 (1866). [2]) Haußknecht, A. 143, 46 (1867).
[3]) Hazura, M. 9, 469, 947 (1888). [4]) Wagner, B. 21, 1230 (1888).

$\cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ in ein *Pentenylglyzerin* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (?) zu 82 % [1]).

Von Diolefinen liefert das Diallyl *Hexylerythrit* [2]), $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ neben $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$.

Bei den ungesättigten Terpenen ist die Reaktion auch vielfach ausgeführt worden. Kamphen wird, weil fest, nur sehr schwer oxydiert; in soviel Benzol gelöst, als zu seiner Verflüssigung nötig ist, läßt es sich durch Permanganat zu *Kamphenglykol* oxydieren [3]), einer Verbindung, die auch bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf den Kohlenwasserstoff als Zwischenprodukt anzunehmen ist [4]). Limonen läßt sich mit sehr guter Ausbeute in einen vierwertigen Alkohol, den *Limonetrit*, überführen:

```
      CH3                          OH  CH3
      |                              /\
     / \                     CH2 /    \ CHOH
    |   |          →         CH2 |    | CH2
     \ /                            \/
      |                             CH
      C                             |     / CH2OH
     / \                          C(OH)<
   CH3  CH2                               \ CH3
```

Aus Menthen erhält man *Menthenglykol* [5]).

Der schon hydroxylhaltige ungesättigte Alkohol Sobrerol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ liefert den vierwertigen Alkohol *Sobrerythrit* [6]) $(C_{10}H_{16}(OH)_4)$. Die ungesättigte α-Kampholensäure $C_9H_{15} \cdot COOH$ geht in *Dioxydihydrokampholensäure* $C_9H_{15}(OH)_2 COOH$ über [7]). Santen C_9H_{14} wird nach der unten bei den Aldehyden angeführten Methode gut in Acetonlösung zum *Santenglykol* $C_9H_{14}(OH)_2$ oxydiert [8]).

Die aromatischen Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten verhalten sich gewissen Oxydationsmitteln gegenüber bei der Glykolbildung verschieden, je nach der Lage der Doppelbindung zum Benzolkern. Balbiano und Paolini [9]) fanden, daß die aromatischen Propenylverbindungen beim längeren Schütteln mit einer gesättigten wäßrigen Merkuriacetatlösung in *Glykole* übergehen, indem sich dabei das sehr schwer lösliche Merkuroacetat ausscheidet. So liefert Isosafrol $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ nach 10—12 Tagen das kristallinische *Isosafrolglykol* $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, Anethol gibt das ebenfalls kristallisierende *Anetholglykol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, und genau so verhalten sich Methylisoeugenol und Isoapiol, während die entsprechenden Allylverbindungen mit der Gruppe $Ar \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, also Safrol, Methylchavicol, Methyleugenol und Apiol Quecksilberverbindungen geben, die z. B. der Formel $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5(OH) \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$ entsprechen. Da sich hierbei

---

[1]) Wagner, B. 21, 3347 (1888).
[2]) Wagner, B. 21, 3343 (1888).
[3]) Wagner, B. 23, 2313 (1890).
[4]) Bredt u. Jagelki, A. 310, 116 (1900).
[5]) Wagner, B. 23, 2315 (1890).
[6]) Wagner, B. 27, 1644 (1894).
[7]) Tiemann und Semmler, B. 29, 529, 3027 (1896).
[8]) Semmler und Bartelt, B. 41, 868 (1908).
[9]) Balbiano und Paolini, B. 35, 2994 (1902); 36, 3575 (1903).

kein Merkuroacetat ausscheidet, so kann die Reaktion zur analytischen Unterscheidung der Isomeren benutzt werden.

Mit verdünnter Permanganatlösung lassen sich die beiden Isomeren aber leicht in die entsprechenden Glykole überführen [1]).

3. Hydroxyladdition bei ungesättigten Aldehyden und Ketonen.

Ungesättigte Aldehyde werden am besten wegen der leichten Angreifbarkeit der Aldehydgruppe durch Permanganat in Form ihrer Acetale hydroxyliert. In präparativer Hinsicht ist es von Bedeutung, ob man in wäßriger oder in Acetonlösung arbeitet. Behandelt man z. B. Citronellalacetal in wäßriger Lösung mit Permanganat, so liefert es nur 30—40 % des zu erwartenden *Citronellalglycols*, während daneben ein erheblicher Zerfall in Aceton und das *Halbaldehydacetal* der *β-Methyladipinsäure* stattfindet. Oxydiert man dagegen in Acetonlösung, so erhält man 80 % des *Glykolacetals:*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$$

Auch hier ist die Additionsstelle der Hydroxyle der Angriffspunkt für die weitere Oxydation, wodurch die Konstitution des Citronellals wahrscheinlich gemacht wird [2]). Akroleïnacetal läßt sich durch Oxydation mittels 4%iger Permanganatlösung bei niederer Temperatur (2—3°) ziemlich gut in *Glyzerinacetal* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ überführen [3]).

Ungesättigte Ketone können zuweilen ebenfalls mit guter Ausbeute in Acetonlösung hydroxyliert werden.

Zu einer gut turbinierten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton läßt man langsam eine Lösung von 21,6 g Kaliumpermanganat, 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton zutropfen. Im übrigen behandelt man das Oxydationsprodukt genau nach der oben angegebenen Methode von Wagner. Ausbeute 60 % der Theorie an dem *Glykol* des *Mesityloxyds* [4]) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Oxydation des Methylcyklohexenons zu der zugehörigen *Methylzyklotriose* verläuft besser in wäßriger Lösung, und zwar mit 2%iger Permanganatlösung [5])

$$CH_3 \ldots CO \rightarrow \begin{matrix} & CH_3\ \ OH & \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ CH_2 & & CHOH \\ CH_2 & & CO \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

und ebenso die des Methylheptenons zum *Dioxydihydromethylheptenon*,

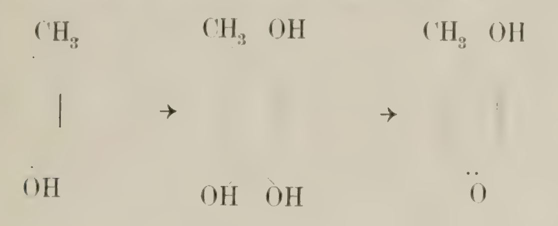
$$(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

während in Acetonlösung gleich weitergehende Oxydation stattfindet [6]).

[1]) Wagner, B. 24, 3488 (1891). [2]) Harries u. Schauwecker, B. 34, 2987 (1901)
[3]) Wohl, B. 31, 1799 u. 2394 (1898). [4]) Harries u. Pappos, B. 34, 2979 (1901)
[5]) Harries, B. 35, 1176 (1902). [6]) Harries, B. 35, 1181 (1902).

4. Bildung von Chinolen aus p-Alkylphenolen.

Ein für sich allein stehender Oxydationsverlauf ist bei p-Alkylphenolen beobachtet, wobei unter der Einwirkung von **Sulfomonopersäure** eine Addition von zwei Hydroxylen an den Benzolkern stattfindet und sich unter nachfolgender Wasserabspaltung (allerdings in nur sehr geringer Menge) *Chinole*[1] bilden.



XVI. Oxydativer Abbau.

1. Abbau der Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot CH_2\,OH$ zu Säuren $R \cdot COOH$.

Dieser Abbau ist in folgender Weise ausführbar. Man führt den Alkohol zunächst in das Jodid oder Bromid über, behandelt dies mit alkoholischem Kali und oxydiert das entstandene Olefin mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte zum *Glykol*, das dann bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch die gewünschte um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure liefert. Isoamylalkohol liefert z. B. das Jodid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2\,OH \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2\,J$, dies das Amylen $(CH_3)_2\,CH \cdot CH = CH_2$. Hieraus entsteht durch Chamäleonlösung das *Glykol*[2] $(CH_3)_2\,CH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, welches durch Chromsäure übergeht in *Isobuttersäure*[3] $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot COOH$, indem an der Additionsstelle der Hydroxyle die Spaltung der Kohlenstoffatome erfolgt.

[1]) Bamberger, B. 36, 2028 (1903). [2]) Wagner, B. 21, 1232 (1888).
[3]) Flawitzky, B. 10, 230 (1877).

2. Abbau von Säureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ zu Aminen $R \cdot NH_2$ (nach A. W. Hofmann).

Durch Behandeln der Säureamide mit Brom und Alkali gelingt es, diese in primäre Amine überzuführen, die um das Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe ärmer sind. Die Reaktion gelingt sehr gut bei den Säureamiden der aliphatischen Reihe bis C_5, von da an mit abnehmender Ausbeute, weil die entstehenden Amine durch Brom und Alkali in Nitrile übergehen, z. B.

$$C_7H_{15} \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2\,Br_2 = C_7H_{15}\,CN + 4\,HBr.$$

Die Reaktion, die auch in der aromatischen Reihe und bei Karbonsäureamiden heterozyklischer Ringsysteme gelingt, verläuft so, daß zunächst gebromte Amide entstehen, die dann unter Verlust von Kohlensäure und Bromwasserstoff das Amin bilden.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 \quad = CH_3\,CO \cdot NH\,Br + HBr$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH\,Br + H_2O = HBr + CH_3 \cdot NH_2 + CO_2.$$

Man muß mindestens die der Gesamtgleichung

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + 4\,KOH = CH_3\,NH_2 + K_2\,CO_3 + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

entsprechende Menge Alkali anwenden und verfährt z. B. folgendermaßen: Man löst 1 Mol. Säureamid in Brom (1 Mol.), versetzt die Lösung dann bis zur Ent- bzw. Gelbfärbung mit 10%iger Kalilauge und destilliert mit überschüssiger Lauge das gebildete Amin ab (z. B. *Methylamin*)[1]. Bei den höheren Amiden läßt sich die Ausbeute zuweilen erhöhen, wenn man das Amid in einer alkalischen Lösung von Natriumhypobromid oder besser noch Hypochlorit auflöst und dann das Amin durch überhitzten Wasserdampf abtreibt[2].

Der Mechanismus der Reaktion dürfte in Anlehnung an die Beckmannsche Umlagerung folgender sein[3]:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ Br \cdot N \cdot H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot C\,(ONa) \\ \| \\ Br \cdot N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Br \cdot C \cdot (ONa) \\ \| \\ CH_3 \cdot N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} (ONa) \cdot C\,(ONa) \\ \| \\ CH_3 \cdot N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Na_2\,CO_3 \\ \\ CH_3 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

In der aromatischen Reihe, wo diese Reaktion von technischer Bedeutung sein kann, verwendet man **Chlor** anstatt Brom, weil die Ausbeuten viel besser sind und das Chlornatron viel haltbarer ist als Bromnatron.

Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalimid. Phtalimid (ein Teil) wird fein verteilt in zwei Teilen Natron und sieben Teilen Wasser unter Kühlung gelöst, dann gibt man unter Turbinieren zehn Teile einer Natriumhypochloritlösung (von 5.06 NaO Cl) hinzu und erwärmt einige Minuten auf 80°. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Salzsäure und fällt mit Essigsäure die *Anthranilsäure* oder durch Kupferacetat anthranilsaures Kupfer[4].

---

[1]) A. W. Hofmann, B. 14, 2725 (1881); 15, 762 (1882); 17, 1406 u. 1920 (1884).

[2]) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 378 (1887).

[3]) Hoogewerff und van Dorp, R. 15, 107 (1896); Gräbe, B. 35, 2747 (1902), Hantzsch, B. 35, 3579 (1902).

[4]) Hoogewerff und van Dorp, R. 10, 6 (1891); B. 33, Sonderheft LXXIX. Badische Anilin- und Sodafabrik D.R.P. 55988 (1890).

Ganz analog verläuft die Reaktion bei Derivaten der Phtalsäure [1]).

Die Reaktion versagt bei α-β-ungesättigten Säuren [2]), ferner beim Karbonamid des Zyklobutans [3]), beim Karbonamid des Kumarans [4])

$$C_6H_4 \langle {}^{O}_{CH_2} \rangle CH \cdot CO\,NH_2.$$

Sie gelingt dagegen glatt beim Hydroëkgonidinamid, das in *Isotropylamin* übergeht [5]) und auch bei anderen heterozyklischen Karbonamiden, z. B. bei der Tetramethylpyrrolidinkarbonsäure, die sich zum *Aminotetramethylpyrrolidin* abbauen läßt [6]).

Liegt die α-β-Doppelbindung im Ringe, so kann die Reaktion anscheinend zuweilen eintreten, es wird die Aminogruppe dann allerdings durch Hydroxyl ersetzt. Das Amid der Tetramethylpyrrolinkarbonsäure (I) liefert so *Ketotetramethylpyrrolidin* (II) [7]):

$$\text{I}\ \begin{array}{c} CH = C\cdot CONH_2 \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH = C\cdot NH_2[OH] \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \text{II}\ \begin{array}{c} CH_2 - CO \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{array}$$

Bei β-γ-ungesättigten Säuren erfolgt normaler Abbau. Δ^2-Cykloheptenkarbonamid geht in Δ^2-Aminocyklohepten über [8]).

3. Abbau der Säuren R · COOH zu Alkoholen R · OH.

Diese dem Hofmannschen Abbau der Säureamide entsprechende Reaktion ist bisher nur bei der elektrolytischen Oxydation von Fettsäuren beobachtet, die die Gruppe $CH_2 \cdot COOH$ enthalten.

Man erhält aus solchen Säuren Alkohole, die allerdings zuweilen weiter zu Aldehyden oxydiert werden, wenn der zu elektrolysierenden Lösung des Alkalisalzes der Säure ein anorganischer Elektrolyt, wie Natriumsulfat oder -karbonat (nicht ein Chlorid oder Nitrit), zugesetzt wird. Man erhält aus Essigsäure *Methylalkohol* und daraus *Formaldehyd* in guter Ausbeute. Aus dem sauren Kaliumsalz der Bernsteinsäure entsteht *β-Oxypropionsäure* [9])

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

4. Abbau der Gruppe R · CH₂ · COOH und R · CH₂ · CH₂ · COOH zu R · COOH.

Der Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$ wird am besten dadurch bewirkt, daß man nach Volhard zunächst ein Bromatom in die α-Stellung einführt, das Brom dann durch Kochen mit Wasser oder Alkalien

[1]) Gräbe und Rostowzew, B. 34, 2107 (1901).
[2]) A. W. Hofmann, B. 21, 2695 (1888).
[3]) Freund und Gudemann, B. 21, 2692 (1888).
[4]) Stoermer und König, B. 39, 496 (1906).
[5]) Willstätter und Müller, B. 31, 2601 (1898).
[6]) Pauly, A. 322, 84 (1902). [7]) Pauly, A. 322, 85 (1902).
[8]) Willstätter, B. 34, 113 (1901); A. 317, 210 (1901).
[9]) Moest, D.R.P. 138442 (1903).

durch Hydroxyl ersetzt und die so entstandene α-Oxysäure direkt mit **Chromsäuregemisch** oxydiert, oder nach der unten (vgl. unter 7.) angegebenen Methode durch **Bleisuperoxyd** zum Aldehyd abbaut, der dann durch Permanganat u. a. wieder zur Säure oxydiert wird. So geht die Propionsäure in α-Brompropionsäure, diese in *Milchsäure* über, die beim Behandeln mit Chromsäure und Schwefelsäure *Essigsäure* liefert[1]).

Pinsäure wird ebenso über die *Oxypinsäure* zur *Norpinsäure* abgebaut.

30 g getrocknete Pinsäure wird mit 34.5 g Phosphortribromid zur Reaktion gebracht, allmählich mit 50 g Brom versetzt, das Säurebromid in siedendes Wasser eingetragen und die Bromsäure mit Äther extrahiert. Diese kocht man drei Stunden mit 3 Mol. kristallisiertem Barythydrat in der fünffachen Menge Wasser, fällt aus dem Filtrat das Barium mit Schwefelsäure genau aus, entfernt die Bromwasserstoffsäure durch Silberkarbonat und befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber. Nach dem Eindampfen kristallisiert die *Oxypinsäure* in einer Ausbeute von 36 % der angewandten Pinsäure und kann durch Chromsäure zur *Norpinsäure* direkt oxydiert werden:

$$COOH \cdot CH \langle {CH_2 \atop C(CH_3)_2} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot \diamond \cdot CHOH \cdot COOH$$

Pinsäure — Oxypinsäure

$$\rightarrow COOH \cdot \diamond \cdot COOH$$

Norpinsäure

Besser wird die Oxysäure zum Norpinsäurealdehyd abgebaut (vgl. unten unter 7.) und dieser zur Säure oxydiert[2]).

In derselben Weise ist von v. Baeyer die Dimethyltrikarballylsäure zur *as.-Dimethylbernsteinsäure* abgebaut worden[3]). Das intermediär entstehende Lacton wird durch Bleisuperoxyd nicht weiter oxydiert, wohl aber durch Schmelzen mit Ätzkali, wobei allerdings der Abbau noch etwas weiter geht:

$$COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot \underset{|}{CH} \cdot COOH \quad (O \text{ — } CH)$$

Dimethyltrikarballylsäure — Lacton der Oxydimethyltrikarballylsäure

$$\rightarrow COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + COOH \cdot COOH$$

as.-Dimethylbernsteinsäure.

Um die Fettsäuren $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ abzubauen, führt man ihre Ester zuerst in α-Bromfettsäureester über, erhitzt diese mit Diäthylanilin, wobei Akrylsäureester entstehen, oxydiert die Akrylsäuren mit Permanganat zu *Dioxyfettsäuren* (vgl. XV. 1) und baut sie dann weiter mit Chromsäure ab. Valeriansäure wird so zur *Propionsäure*, Isobutylessigsäure zur *Isobuttersäure*[4]):

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOR$$
$$\rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot COOH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot COOH.$$

[1]) Dossios, Z. (1866), 451.
[2]) v. Baeyer, B. 29, 1908 (1896).
[3]) v. Baeyer, B. 29, 2782 (1896).
[4]) Crossley und Le Sueur, Soc. 75, 161 (1899); C. 1899, I, 181, 778.

5. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu ($R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ und) $R \cdot CO \cdot CH_3$.

Diese erst in neuester Zeit beobachtete Oxydation gelingt bei der vorsichtigen Destillation der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit 2 Mol. Wasserstoffsuperoxyd (3%ig), die wegen des starken Schäumens der Flüssigkeit in großen Gefäßen vorgenommen werden muß. Die entstehenden Ketone sind als Semikarbazone isolierbar. Nebenprodukte der Reaktion sind niedere Fettsäuren und Aldehyde.

Laurinsäure gibt so *Methylnonylketon*, Caprinsäure *Methylheptylketon*, Caprylsäure *Methyl-n-amylketon*[1], z. B.

$$C_5H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_3.$$

6. Oxydation der Methylketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ und der Ketone überhaupt.

Für die Oxydation der Ketone durch **Chromsäure** darf man als wenn auch nicht ohne Ausnahme dastehende Regel ansehen, daß das mit Wasserstoff weniger beladene Radikal zuerst angegriffen (hydroxyliert) wird und daß dann zwischen diesem und dem Carbonyl die Spaltung erfolgt. So wird Methylamylketon gespalten in *Essigsäure* und *Valeriansäure*

$$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + COOH(CH_2)_3 \cdot CH_3,$$

wie von Schorlemmer[2]) festgestellt worden ist. Sind die Radikale gleich, etwa Methylengruppen, so wird das Methylen der kürzeren Kette eher angegriffen, und die Spaltung erfolgt dann im wesentlichen nach dieser Richtung hin, wenn auch die nach der anderen Seite ebenfalls beobachtet wird. So wird z. B. Methylpropylketon in der Hauptsache oxydiert zu *Buttersäure* und *Essigsäure*: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, zum kleineren Teile zu *Propionsäure* usw. usw.[3]) Ist die eine Gruppe, die mit dem Carbonyl direkt verbunden ist, eine Methingruppe, so geht sie in CO über.

Äthylisopropylketon liefert hauptsächlich *Propionsäure* und *Aceton*.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO(CH_3)_2$$

und daneben *Isobuttersäure* und *Essigsäure*[3]). Konkurrieren aromatische Reste oder tertiäre Alkyle mit Methyl- oder Methylengruppen, so werden letztere angegriffen. Pinakolin z. B. liefert *Trimethylessigsäure* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot COOH$[4]).

Bei Anwendung anderer Oxydationsmittel und anderer Bedingungen kann indessen der Verlauf oft ein ganz anderer werden. Lävulinsäure liefert mit Chromsäure normal hauptsächlich *Essigsäure* und *Kohlenäure* (zum Teil aus der gebildeten Malonsäure stammend), Salpetersäure hingegen erzeugt daneben auch *Bernsteinsäure*[5])

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CO_2 + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

---

[1]) Dakin, C. 1908, I 1258 und 1259. [2]) Schorlemmer, A. 161, 279 (1872).
[3]) Wagner, J. pr. 44, 257 (1891). [4]) Friedel und Silva, B. 6, 146 (1873).
[5]) Tollens, A. 206, 257 (1881).

Ganz abweichend von diesen Gesetzmäßigkeiten verhalten sich die Methylketone bei der Oxydation mit **Natriumhypochlorit** oder **-bromit.** Hier wird, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfindet, das *Methyl* als *Chloroform* abgespalten. Der Oxydation unterliegen, wie zuerst in den Höchster Farbwerken beobachtet wurde, hauptsächlich α-β-ungesättigte Ketone, aber auch gesättigte Methylketone, wie später öfter festgestellt worden ist.

Diese häufig fast quantitativ verlaufende Oxydationsmethode wird in der Weise angestellt, daß man das Keton mit einer mit etwas Soda versetzten gesättigten Chlorkalklösung unter Umschütteln bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches erhitzt und dann die Lösung mit schwefliger Säure versetzt, wobei die Säure ausfällt. So liefert Benzalaceton *Zimtsäure*[1],

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,NaOCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COONa + CHCl_3 + 2\,NaOH.$$

Benzalphenoxyaceton $\rightarrow$ *α-Phenoxyzimtsäure*[2])

$$C_6H_5O \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5CH : C(OC_6H_5) \cdot COOH.$$

γ-Benzalmethyläthylketon $\rightarrow$ *α-Methylzimtäure*[2])

$$C_6H_5CH : C(CH_3)CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)COOH.$$

Cinnamenylvinylmethylketon $\rightarrow$ *Cinnamenylakrylsäure*[3])

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Vgl. ferner Harries und Müller[4]), wonach die Reaktion zuweilen ausbleibt oder erschwert ist.

Daß diese Oxydation auch bei gesättigten Methylketonen stattfindet, geht aus folgendem hervor: Isogeronsäure geht durch Bromnatron leicht in *α-Dimethyladipinsäure* über[5]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH.$$

α-Pinonsäure liefert quantitativ ebenso *Pinsäure*[6])

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot COOH$$

Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$, das niedere Homologe der Pinonsäure, geht in *Norpinsäure* $C_8H_{12}O_4$ (vgl. oben bei 4.) über[7]).

7. Abbau der α-Oxy- und α-Aminosäuren zu Aldehyden bzw. Ketonen.

$$R \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow R \cdot CHO ; \quad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \Big\rangle C(OH) \cdot COOH \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \Big\rangle CO$$

α-Oxysäuren werden gut durch Behandeln mit **Braunstein** in wäßriger Lösung oder besser durch **Bleisuperoxyd und Eisessig** zu Aldehyden abgebaut:

[1]) Höchster Farbwerke, DRP. 21162 (1882), Einhorn, A. 243, 363 (1888).
[2]) Stoermer u. Wehln, B. 35, 3549 (1902). [3]) Diehl u. Einhorn, B. 18, 2324 (1885).
[4]) Harries u. Müller, A. 296, 301 (1897). [5]) Tiemann u. Schmidt, B. 31, 883 (1898).
[6]) Baeyer, B. 29, 25 (1896). [7]) Wagner, B. 29, 882 (1896).

so liefert nach der ersten Methode Äpfelsäure *Acetaldehyd*, indem intermediär wohl eine *Aldehydsäure* entsteht[1])

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow CH_3CHO.$$

Dioxykorksäure kann man nach der zweiten Methode in den *Adipindialdehyd* überführen.

Man erhitzt 10 g Dioxysäure mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25%iger Phosphorsäure (zur Verhinderung der Abscheidung schwer löslicher, nicht mehr angreifbarer Bleisalze) vier Stunden am Rückflußkühler und erhält danach beim Durchleiten von Wasserdämpfen den aus dem genannten Aldehyd durch Kondensation enstehenden *Cyklopentenaldehyd* in öligen Tropfen, der als Semicarbazen isolierbar ist[2])

$$COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_4 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow CHO \cdot (CH_2)_4 \cdot CHO \text{ (Adipindialdehyd).}$$

Analog liefert Dioxysebacinsäure *Korksäuredialdehyd*[3])

$$COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_6 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow CHO \cdot (CH_2)_6 \cdot CHO.$$

Auch einbasische α-Oxysäuren liefern beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Aldehyde in sehr guter Ausbeute: α-Oxyisovaleriansäure so den *Isobutyraldehyd*[4]).

In ganz derselben Weise wird die zweibasische α-Oxypinsäure zur *Norpinaldehydsäure* abgebaut, die als Semikarbazon identifizierbar ist[5]). (Vgl. oben unter 4.)

Die α-Oxysäuren mit tertiärem Kohlenstoffatom wurden naturgemäß in Ketone übergeführt. Man übergießt z. B. 2 g Nopinsäure mit wenig Wasser, setzt 8 g Bleisuperoxyd zu und führt das *Nopinon* im Dampfstrom über[6]).

```
  OH  COOH
     C                                  CO

CH2/      \CH                  CH2/      \CH
  |(CH3)2C  |          →         |(CH3)2C  |
CH2\      /CH2                 CH2\      /CH2
     |                               |
    CH                              CH
 Nopinsäure                       Nopinon
```

Die α-Oxysuberonkarbonsäure hat Willstätter[7]) nach genau der gleichen Methode in *Suberon* übergeführt.

Bei der ungesättigten Dioxymaleïnsäure führt eine ganz andere Methode zum Ziel. Behandelt man diese Säure mit **Ferrisulfat**, so erhält man quantitativ den *Halbaldehyd der Mesoxalsäure*, der übrigens auch direkt aus Weinsäure durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart eines Ferrosalzes entsteht[8]):

$$COOH \cdot C(OH) : C(OH) \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CO \cdot CHO$$

[1]) Liebig, A. 113, 15 (1860). Baeyer, B. 29, 1909 (1896).
[2]) Baeyer und H. v. Liebig, B. 31, 2106 (1898).
[3]) Baeyer, B. 30, 1962 (1897). [4]) Baeyer u. H. v. Liebig, B. 31, 2106 (1898).
[5]) Baeyer, B. 29, 1909 (1806). [6]) Baeyer u. Villiger, B. 29, 1927 (1896).
[7]) Willstätter, B. 31, 2507 (1898). [8]) Fenton u. Ryffel, P. Ch. S. 18, 54 (1902).

Die α-Oxyverbindungen der höheren Fettsäuren werden schon durch bloßes Erhitzen auf 270—275° mit 35—50 % Ausbeute zu *Aldehyden* abgebaut. α-Oxymargarinsäure $C_{16}H_{32}OH \cdot COOH$ liefert *Palmitinaldehyd* $C_{15}H_{31} \cdot CHO$, α-Oxypalmitinsäure $C_{15}H_{30}OH \cdot COOH$ ebenso Pentadecylaldehyd $C_{14}H_{29} \cdot CHO$ usf.[1]).

α-Aminosäuren lassen sich entweder bei der Destillation mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder auch durch Bleisuperoxyd zu Aldehyden abbauen. Leucin geht so in *Isovaleraldehyd* bzw. *Isovaleriansäure* über[2])

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + O = R \cdot CHO + NH_3 + CO_2$$

Um die einbasischen Polyoxysäuren (Pentonsäuren, Hexonsäuren) zu kohlenstoffärmeren Zuckern abzubauen, sind verschiedene Methoden anwendbar.

Nachdem Cross, Bevan und Smith[3]) zuerst nachgewiesen, daß Hexosen nach der Methode von Fenton (vgl. IX, 5) durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisen Oxydationsprodukte gäben, aus denen Osazone und Furfurol zu gewinnen seien, ohne diese aber als Pentosen identifiziert zu haben, zeigte Ruff[4]), daß Hexonsäuren sich (in Form der Kalziumsalze) durch **Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von basischem Ferriacetat** (Pharm. germ. III) zu *Pentosen* abbauen ließen. Weniger gut ist Brom und Bleikarbonat verwendbar.

Abbau von Glukonsäure zu Arabinose. Man löst z. B. 500 g glukonsaures Calcium in 1½ l Wasser und behandelt diese Lösung bei 35° mit käuflichem 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (1½ Atome Sauerstoff) und 100 ccm bas. Ferriacetatlösung. Nach sechs Stunden filtriert man vom Ferrihydrat ab und dampft im Vakuum zum Sirup ein. Dieser wird mit 2 l Alkohol tüchtig durchgeknetet, bis der Rückstand bröcklig wird, dann noch mit 1 kg Bleischrot und 1 l Alkohol von 90 % zwölf Stunden stark geschüttelt, um die letzten Reste von *Arabinose* zu lösen. Alle Auszüge werden vereinigt, mit Tierkohle erhitzt und auf ¼ eingeengt. Beim Impfen liefert diese Lösung sofort 75—85 g ziemlich reine Arabinose. Ausbeute 30 % rohe, 25 % ganz reine *d-Arabinose*[5]).

Ebenso liefert d-Arabonsäure *d-Erythrose*[6]), l-Arabonsäure *l-Erythrose*[7]) d-Galactonsäure *d-Lyxose*, die hierbei zum ersten Male kristallisiert erhalten wurde[8]). l-Gulonsäure → *l-Xylose*[9]). Lactobionsäure geht in *Galactoarabinose* über, womit bewiesen ist, daß die darin vorhandene Gruppierung $CHOH \cdot CH$ der Traubenzuckerhälfte des Milchzuckermoleküls angehört[10]). Um die Isosaccharinsäure zum *Pentantriolon* abzubauen, einem *Ketonalkohol*,

$$CH_2OH \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

muß das Bleisalz verwandt werden[11]). Um die Chitarsäure in *d-Arabinose* umzuwandeln, genügt nach Neuberg[12]) nicht das milde wirkende Ferriacetat sondern nur das nach der Methode von Fenton (vgl. IV 5 S. 20) energische wirkende Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd von 30 %:

---

1) Rondel Le Sueur, Soc. 87, 1888 (1905); C. (1906) I 652.
2) Dakin, C. (1908) I, 1164.
3) Cross, Bevan und Smith, P. Ch. S. 194, 115 (1897/98).
4) Ruff, B. 31, 1573 (1898).
5) Verarbeitung der Rückstände B. 32, 553 (1899), Verbesserung B. 35, 2360 Anm
6) Ruff, B. 32, 3674 (1899). 7) Ruff, B. 34, 1365 (1901).
8) Ruff und Ollendorf, B. 33, 1798 (1900).
9) E. Fischer und Ruff, B. 33, 2143 (1900).
10) Ruff und Ollendorf, B. 33, 1807 (1900).
11) Ruff, B. 35, 2368 (1902). 12) Neuberg, B. 35, 4016 (1902).

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot CH - CH_2OH \\ | \qquad\qquad O \\ CHOH \cdot CH \cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \\ | \\ CHOH \cdot CHO \end{array}$$

Eine weitere interessante Methode ist neuerdings hinzugekommen[1]. Mercurisalze von α-Oxysäuren zerfallen bei mehrstündigem Kochen so, daß Mercurosalze der Säuren entstehen, freie Säure sich bildet und eine Oxydation zu dem *Aldehyd* stattfindet, der aus der α-Oxysäure hervorgehen kann:

$$2 \begin{array}{l} CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Hg'' = \\ CH_3 \cdot CHOH \cdot COO \diagup \end{array} \begin{array}{l} 2\, CH_3 \cdot CHOH \cdot COOHg' \\ \\ CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH \end{array} + CH_3 \cdot CHO + CO_2$$

Diese Reaktion kann man für die präparative Darstellung der *Arabinose* aus Gluconsäure benutzen. Das dabei sich bildende Mercurogluconat zerfällt allmählich wieder in Mercuriglukonat und Quecksilber.

Abbau der Glukonsäure zu Arabinose nach Guerbet. Man fällt aus 100 g Kalziumglukonat den Kalk genau mit Oxalsäure aus, filtriert und erwärmt gelinde mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd, filtriert wieder und kocht die Lösung vier Stunden rückfließend. Man filtriert wieder, fällt im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, entfernt Sulfid und Schwefelwasserstoff, letzteren durch Kochen, und neutralisiert die gebildete Glukonsäure durch kohlensauren Kalk. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft zum Sirup; man verreibt diesen mit 200 ccm 95 %igen Alkohols, bis die Masse pulvrig wird, und behandelt sie längere Zeit mit Alkohol von 90 %. Die alkoholischen Extrakte dampft man auf 100 ccm ein, wonach die *Arabinose* auskristallisiert. Durch siedenden absoluten Alkohol entzieht man der Mutterlauge weitere Mengen *Arabinose*, zusammen 16—18 g. Das Kalziumglukonat liefert weitere 6 g *Arabinose*[1].

8. Abbau der Ketosäuren R · CO · COOH zu R · COOH und der α-Diketone zu Säuren.

Der Abbau der α-Ketosäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Karbonsäuren erfolgt in sehr glatter Weise durch Erwärmen mit **Wasserstoffsuperoxyd** oder durch Oxydation mit **Bleisuperoxyd und Essigsäure** oder **Schwefelsäure.**

Brenztraubensäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt liefert quantitativ *Essigsäure*, Benzoylameisensäure ebenso *Benzoësäure*, Thienylglyoxylsäure $C_4H_3S \cdot CO \cdot COOH$ desgleichen *Thiophenkarbonsäure*[2] $C_4H_3S \cdot COOH$.

Ketoisokamphoronsäure geht leicht in *Dimethyltrikarballylsäure* über, wenn man ihre Lösung mit Bleisuperoxyd und so viel Essigsäure, daß sich kein Bleisalz ausscheidet, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Man fällt dann das Blei mit Schwefelsäure, verdampft die Essigsäure und destilliert das Produkt im Vakuum[3].

$$\underset{\text{Ketoisokamphoronsäure}}{COOH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Dimethyltrikarballylsäure}}{COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

Genau so läßt sich die Pinoylameisensäure in *Pinsäure* (Formel s. o. unter 6.) überführen[4].

[1]) Guerbet, C. r. 146, 132 (1908). [2]) Holleman, R. 23, 169 (1904), C. 1904, II 194.
[3]) Baeyer, B. 29, 2792 (1896). [4]) Baeyer, B. 29, 1916 (1896).

Die Homoterpenoylameisensäure I dagegen geht glatt nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure in *Homoterpenylsäure* II über[1]).

Oxydation der Homoterpenoylameisensäure zu Homoterpenylsäure. Man löst 5 g der Säure in 200 g Wasser, gibt 25 ccm einer 25%igen Schwefelsäure hinzu und trägt auf siedendem Wasserbade 25 g Bleisuperoxyd allmählich ein. Nach einer halben Stunde saugt man ab und extrahiert das Filtrat.

$$\text{I}\ CH_2\langle{CO-O \atop C(CH_3)_2}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$$

$$\longrightarrow \text{II}\ CH_2\langle{CO-O \atop C(CH_3)_2}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$

o-Nitrophenylbrenztraubensäure I wird durch die verschiedenen Oxydationsmittel in verschiedener Weise abgebaut. Behandelt man sie in alkalischer Lösung (bis zur Entfärbung der roten Lösung) mit Wasserstoffsuperoxyd, so liefert sie 92% *o-Nitrophenylessigsäure* II

$$\text{I}\ NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH + H_2O_2 = \text{II}\ NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COOH + CO_2 + H_2O$$

Behandelt man sie mit Kaliumbichromat (3 Atome Sauerstoff) und Schwefelsäure, so ist das Hauptprodukt *o-Nitrophenylessigsäure*, daneben bildet sich 25% *o-Nitrobenzaldehyd;* beide sind durch Wasserdampfdestillation trennbar. Eine 2%ige Permanganatlösung (= 2 Atome Sauerstoff) oxydiert in saurer wie alkalischer Lösung zu einem Gemisch von *o-Nitrobenzoesäure* und wenig *o-Nitrobenzaldehyd* (33%). Mit 3 Atomen Sauerstoff entstehen 90% der Säure. Alkalische Bromlösung (4 Atome Brom) liefert mit guter Ausbeute *o-Nitrobenzalbromid*[2]) $C_6H_4(NO_2)\cdot CHBr_2$.

α-Diketone werden durch **Wasserstoffsuperoxyd** ebenfalls sehr glatt zu Säuren abgebaut. Benzil liefert quantitativ *Benzoësäure*, Kampferchinon *Kampfersäureanhydrid*, Phenanthrenchinon *Diphensäure*[3]).

9. Sprengung der Doppelbindungen in offenen Ketten.

Ein Abbau ungesättigter Verbindungen, besonders Säuren, ist häufig durch **schmelzendes Kali- oder Natronhydrat** bewirkt worden, wobei man früher annahm, daß die Spaltung stets an der Stelle der Doppelbindung eintrete. Es scheint jedoch diese Spaltung ganz allgemein immer zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom stattzufinden, gleichgültig, wo sich die ungesättigte Stelle im Molekül befindet. Man kann also aus den Produkten der Kalischmelze keine Schluß mehr auf die Lage der Doppelbindung ziehen, da häufig Wanderungen der Doppelbindungen eintreten.

So zerfällt die Ölsäure bei der Kalischmelze sehr glatt in *Palmitinsäure* und *Essigsäure*

$$C_{17}H_{33}\cdot COOH + H_2O + O = C_{15}H_{31}\cdot COOH + CH_3\cdot COOH$$

während sich aus der Methode der Hydroxyladdition (vgl. XV, 1, S. 78) die Konstitution der Ölsäure zu

[1]) Baeyer, B. 29, 1919 (1896). [2]) Reissert, B. 30, 1041 (1897).
[3]) Holleman, R. 23, 169 (1904), C. 1904, II 194.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

ergibt[1]. Die leicht zugängliche Undecylensäure $CH_2:CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ zerfällt bei der Kalischmelze so leicht in *Essigsäure* und *Normalnonylsäure* $CH_3(CH_2)_7 \cdot COOH$, daß sich diese Methode zur Darstellung letzterer Säure eignet[2]. Beide Krotonsäuren liefern bei der Schmelze 2 Mol. *Essigsäure*. Tiglin- und Angelicasäure geben beide *Essigsäure* und *Propionsäure*[3])

$$CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot COOH + CH_2(CH_3) \cdot COOH.$$

Bei milder wirkenden Mitteln, wie Permanganat usw., stellt sich das Resultat der Oxydationswirkung häufig so dar, daß einfach Sauerstoff an die Bruchstücke addiert wird und Aldehyde, Säuren oder Ketone hervorgehen. Die Zimtsäure und ihre Derivate liefert so z. B. in Sodalösung mit kalter Permanganatlösung *Benzaldehyd*, ebenso die α-Bromzimtsäure[4]), nicht dagegen die β-Bromzimtsäure, wie vorauszusehen[5]). o-Nitrozimtsäure liefert den o-*Nitrobenzaldehyd*, was als Darstellungsweise benutzt wurde.

Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrozimtsäure. Man löst 50 g Säure bei Gegenwart von Soda in $2^1/_2$ l Wasser, überschichtet mit 1 l Benzol, kühlt durch Eintragen von Eis und oxydiert unter gutem Umschütteln mit Permanganat, indem man 1225 ccm einer 6%igen Lösung allmählich zufließen läßt. Dann versetzt man mit schwefliger Säure und gewinnt aus der Benzollösung den Aldehyd in einer Ausbeute von 50—75%[6]).

Dinitrostilbendisulfosäure läßt sich quantitativ in *Nitrobenzaldehydsulfosäure* verwandeln, wenn man ihr Natriumsalz in der 25 fachen Menge Wasser löst und bei 10° mit einer 5%igen Permanganatlösung (8.75 g $KMnO_4$) oxydiert. Man filtriert und fällt die Aldehydsäure[7]).

$$\overset{(4)}{C_6H_3}(\overset{(2)}{NO_2})(\overset{(1)}{SO_3H}) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3 \cdot \overset{(4)}{(NO_2)} \cdot \overset{(2)}{(SO_3H)} \rightarrow C_6H_3 \cdot \overset{(4)}{(NO_2)} \cdot \overset{(2)}{(SO_3H)} \cdot \overset{(1)}{(CHO)}.$$

Für die Oxydation der Gruppe $CH:CH \cdot CH_3$ im Isoeugenol, Isosafrol usw. sind, um zum Vanillin, Piperonal u. a. zu gelangen, die verschiedensten Oxydationsmittel von der Technik vorgeschlagen, Ozon, Superoxyde, Einwirkung von Permanganat auf die Acetylverbindung des Isoeugenols, elektrolytische Oxydation, Quecksilberoxyd usw.[8]).

Bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung des Oxydationsmittels entstehen Säuren; man verwendet **Permanganat, Chromsäuregemisch** oder **Salpetersäure.** Oxyzimtsäuren können so zu Benzoësäuren abgebaut werden, ohne verbrannt zu werden. Die Nitrooxyzimtsäure $C_6H_3 \cdot \overset{(4)}{(NO_2)}\overset{(3)}{(OH)} \cdot \overset{(1)}{CH}:CH \cdot COOH$ kann aber nur durch Permanganat oder Salpetersäure in die zugehörige *Nitrooxybenzoësäure* verwandelt werden, während die isomere Säure $C_6H_3\overset{(6)}{(NO_2)} \cdot \overset{(3)}{(OH)} \cdot \overset{(1)}{CH}:CH \cdot COOH$ durch Chromsäure oxydierbar ist[9]).

[1]) Edmed, Soc. 73, 627 (1898). Vgl. auch das Kapitel über die Ozonide.
[2]) Krafft, B. 15, 1691 (1882). [3]) Chiozza, A. 86, 262 (1853).
[4]) Erlenmeyer, B. 23, 3130 (1890). [5]) Liebermann u. Scholz, B. 25, 950 (1892).
[6]) Einhorn, B. 17, 119 (1884). [7]) Green und Wahl, B. 30, 3101 (1897).
[8]) Otto und Verley, D.R.P. 97620 (1898) (Ozon), Verley, Bl. [3] 25, 48 (1901) (Ozon), Böhringer und Söhne, D.R.P. 65937 (1892), 86789 (1896) (Bichromat und Schwefelsäure), Haarmann und Reimer, D.R.P. 57568 (Permanganat), v. Heyden Nachf., D.R.P. 92007 (1897) (electrolyt. Oxydation), Spurge, D.R.P. 192565 (1907) (Ozon bei Gegenwart von Bisulfit) usw. [9]) Luff, B. 22, 291 (1889).

Um bei der 1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure die Spaltung an der Stelle der Doppelbindung bewirken zu können, muß man den Ester der Säure verwenden. Man löst ihn (11 g) in absolutem Alkohol (400 ccm) und oxydiert ihn bei 15—17° mit 300 ccm einer 5%igen Permanganatlösung unter Rühren. Nach dem Einengen, Ansäuern und Extrahieren mit Äther erhält man als wesentliche Spaltungsstücke *Phenylessigsäure* und *Malonsäure*.

$$\underset{\text{Hydrozinnamylidenmalonsäure}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH)_2} \rightarrow \underset{\text{Phenylessigsäure}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH} + \underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(COOH)_2} + CO_2$$

Oxydiert man die isomere 3,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure I in Sodalösung mit Permanganat, so erhält man hauptsächlich *Hydrozimtsäure* II neben *Oxalsäure* [1]:

$$\text{I } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH)_2 \rightarrow \text{II } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + (COOH)_2 + CO_2$$

Die Methode ist danach für Konstitutionsbestimmungen sehr gut brauchbar.

Die zwei ringförmige Komplexe verbindenden Doppelbindungen lassen sich zuweilen ganz außerordentlich leicht sprengen, wobei Ketoverbindungen entstehen. Der rote Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthylen läßt sich nicht nur durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Chromsäure usw., zu *Fluorenon* oxydieren [2], sondern schon leicht durch den Luftsauerstoff, wenn man ihn alkoholischer oder ätherischer Lösung der Luft aussetzt, nicht dagegen in Benzol- oder Chloroformlösung [3]:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C : C <\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rightarrow 2 \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CO$$

Die Oxydation des Indigos zum *Isatin* gelingt mittels **Salpetersäure.**

Darstellung von Isatin aus Indigo. Man verteilt 100 g fein zerriebenen Indigo in 300 ccm kochenden Wassers, setzt auf einmal 70 g Salpetersäure (1.35) zu, läßt zwei Minuten kochen und dann nach Zusatz von 2 l kochenden Wassers fünf Minuten weitersieden. Der abfiltrierte Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht und die vereinigten Lösungen bis zum Auskristallisieren des *Isatins* eingeengt. Ausbeute 25% [4].

$$C_6H_4 <\!\! \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \!\!> C : C <\!\! \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \!\!> C_6H_4 \longrightarrow 2\, C_6H_4 <\!\! \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} \!\!> CO$$

Um Carbindigo zu *Phtalonimid* zu oxydieren, löst man 2 g des ersteren in 10 ccm roter rauchender Salpetersäure allmählich unter Umrühren, bis die rote Lösung gelb wird. Dann fällt man durch Einwerfen von Eis das *Phtalonimid*, das aus kochendem Wasser umkristallisiert wird [5].

$$C_6H_4 <\!\! \begin{matrix} CO \\ CO \cdot NH \end{matrix} \!\!> C : C <\!\! \begin{matrix} CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} \!\!> C_6H_4 \longrightarrow 2\, C_6H_4 <\!\! \begin{matrix} CO - CO \\ | \\ CO - NH \end{matrix}$$

[1] Riiber, B. 37, 3123 (1904). [2] Gräbe, B. 25, 3146 (1892).
[3] Hantzsch und Glover, B. 39, 4156 (1906). [4] Forrer, B. 17, 976 (1884).
[5] Gabriel und Colman, B. 33, 998 (1900).

Zu dieser Oxydation unter Bildung von Ketoverbindungen mag auch noch die gewisser Farbstoffe der Triphenylmethanreihe gerechnet werden. Fuchsin und Kristallviolett spalten sich mit Natronlauge und **Wasserstoffsuperoxyd** bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt unter Bildung von *Diamidobenzophenonen*[1]):

$$C \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl \end{cases} \longrightarrow CO \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Einer besonderen Art der Oxydation unterliegen die ungesättigten Verbindungen bei der Einwirkung von **Ozon,** die hier der Vollständigkeit wegen kurz gestreift sein mag. Läßt man Ozon auf ungesättigte Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkokole, Amine, Aldehyde, Ketone und Säuren) einwirken, so entsteht ein Ozonid etwa folgender Form:

$$\begin{matrix} C - C \\ \cdot \quad \cdot \\ O \cdot O \cdot O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C - C \\ | \;\; O \\ O - O \end{matrix}$$

das beim Erwärmen mit Wasser eine glatte Spaltung in folgendem Sinne erleidet:

$$C - O_3 - C\langle + H_2O = \rangle CO + CO\langle + H_2O_2.$$

Hierbei entstehen Aldehyde oder Ketone, deren Identifizierung einen sichern Schluß auf die Konstitution der ozonisierten Verbindung ergibt. Das Verfahren, das von Harries und seinen Schülern[2]) ausgearbeitet ist, hat außer für diesen Zweck auch präparative Bedeutung.

Isokrotonsäureozonid gibt mit Wasser *Acetaldehyd* und *Glyoxylsäure:*

$$\underset{O_3}{CH_3 \cdot CH \cdot CH} \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot CHO + CHO \cdot COOH + H_2O_2.$$

Methylheptenonozonid, das wie auch andere Ozonide noch ein Sauerstoffatom mehr enthält, liefert *Acetonsuperoxyd* und *Lävulinaldehyd*:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2 \cdot CO_2 + CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Ölsäure- und Elaidinsäureozonid geben *Nonylaldehyd* (bz. *Pelargonsäure*) und *Azelainsäure*:

$$\underset{\text{Ölsäureozonid}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Nonylaldehyd}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO} + \underset{\text{Azelainsäure}}{COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH}$$

Genaueres hierüber vgl. das Kapitel über Ozonide.

[1]) Georgievics, B. 38, 884 (1905).

[2]) B. 36, 1933, 2996, 3658 (1903), B. 37, 612, 839, 842, 3431 (1900), B. 38, 1195, 1630 (1905), A. 343, 311 (1905) u. a.

10. Oxydation von Phenyl- oder ähnlichen Guppen zu COOH.

Häufig ist es für Konstitutionsbestimmungen oder andere Zwecke von Wichtigkeit, Phenylgruppen bis zum Carboxyl abzuoxydieren, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, zu Verbindungen bekannter Konstitution zu gelangen. Das Diphenyl selbst setzt seiner Oxydation zu *Benzoësäure* erheblichen Widerstand entgegen; weder Salpetersäure noch Chromsäuregemisch greifen es an. Löst man es aber in Eisessig und behandelt es mit **Chromtrioxyd,** so geht es in Benzoësäure über, die Substitutionsprodukte in die entsprechend substituierten Benzoësäuren[1]. So liefert Bromdiphenyl *p-Brombenzoësäure*, wodurch die Konstitution des ersteren festgestellt ist. Sind beide Benzolkerne substituiert, so können verschiedene Benzoësäuren entstehen (Nitrobromdiphenyl liefert neben *p-Brombenzoësäure* noch *p-Nitrobenzoësäure*), wenn nicht durch die Art des einen Substituenten etwa die Resistenz des einen Phenylrestes so geschwächt wird, daß dieser unter allen Umständen verbrannt wird. Solche Gruppen sind die Amino- und die Hydroxylgruppe. Man macht hiervon Gebrauch, wenn es sich darum handelt, die Muttersubstanzen phenylierter Abkömmlinge zu erhalten, denn die Carboxylgruppe ist in vielen Fällen leicht durch Wasserstoff zu ersetzen, wenn sie nicht, wie bei vielen N-Phenylverbindungen, schon von selbst abfällt.

Behandelt man Nitroaminodiphenyl mit Chromsäure und Eisessig, so entsteht daher nur *Nitrobenzoësäure*[2]:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Bei den Phenylpyridinen kommt es auf die Art der Verwendung des Oxydationsmittels an, ob der Benzolkern oder der Pyridinkern erhalten bleibt. Oxydiert man Phenyl- (oder auch Benzyl-)pyridin in saurer Lösung, und zwar durch **Permanganat,** so ist der Pyridinkern stabil, und es entsteht eine *Pyridinkarbonsäure*, in alkalischer Lösung wird dieser angegriffen, und man erhält *Benzoësäure*[3]. Da die Phenylpyridine u. a. meist durch Chromsäuregemisch oxydiert wurden, so erklärt sich dadurch die bislang meist beobachtete Bildung von *Pyridinkarbonsäuren*. So erhielten z. B. Skraup und Cobenzl[4] aus α-Phenylpyridin nur *α-Pikolinsäure*.

Bez. der Erklärung für die Wirkung des alkalischen oder sauren Mediums vgl. Vorländer[5].

Die Oxydation von am Stickstoff haftenden Phenylgruppen gelingt in saurer wie alkalischer Lösung durch Permanganat. Dabei wird oft die Beobachtung gemacht, daß nicht die zu erwartende Karbonsäure, sondern unter Kohlensäureverlust sofort die Muttersubstanz selbst entsteht. 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol liefert in saurer Lösung mit Permanganat sofort *3-Methylpyrrodiazol*[6]:

$$\begin{matrix} N - N(C_6H_5) - CH \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3C \text{———————} N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N - NH - CH \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH_3C \text{————} N \end{matrix}$$

[1]) Schultz, A. 174, 201 ff. (1874). [2]) Schultz, A. 174, 222 (1874).
[3]) Tschitschibabin, B. 37, 1373 (1904). [4]) Skraup u. Cobenzl, M. 4, 477 (1883).
[5]) Vorländer, B. 34, 1637 (1901). [6]) Andreocci, B. 25, 227 (1892).

In der Pyrazolgruppe ist ebenfalls beobachtet worden, daß N-Phenyl vor dem Methyl aboxydiert wird [1]).

Ebenso geht die n-Phenylosotriazolkarbonsäure, allerdings gut erst nach Amidierung des Benzolkernes, durch Permanganat in alkalischer oder salpetersaurer Lösung in die *Osotriazolkarbonsäure* über [2]):

```
N—N(C6H5)—N                     N—NH—N
‖          ‖         ——→        ‖     ‖
CH ——————— C·COOH               CH ——— C·COOH
```

Auch die Phenyltetrazolkarbonsäure (I) wird in Form ihrer Amidoverbindung leicht (unter doppeltem Kohlensäureverlust) zum *Tetrazol* (III) abgebaut [3]).

```
  N—N(C6H5)—N                  N—NH  —N              N—N(C6H5)—CH
I ‖          ‖       ——→ III   ‖       ‖   ←—  II    ‖           ‖
  N ———————— C·COOH            N —————— CH           N ————————— N
```

und genau so das dem ersteren Phenyltetrazol I isomere Phenyltetrazol II [4]), durch Permanganat in alkalischer (I) oder saurer Lösung (II).

Auch die am Stickstoff haftenden Methylgruppen können übrigens in analoger Weise auf oxydativem Wege durch Karboxyl bzw. Wasserstoff ersetzt werden. So liefert Tropin, in alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt, *Tropigenin*, indem die Gruppe NCH_3 in NH übergeht, während in saurer Lösung diese Gruppe intakt bleibt und nur die daneben vorhandene Karbinolgruppe oxydiert wird [5]). (Vgl. CHOH ⟶ CO, Gr. IX, 2 S. 34, woselbst die Formeln.)

11. Ringspaltungen durch Oxydation.

A. Oxydation von Benzolringen.

Der Benzolring setzt dem oxydativen Abbau einen außerordentlichen Widerstand entgegen, und zwar tritt bei energischer Oxydation eine völlige Zertrümmerung des Moleküls ein, so daß meist die einzelnen Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure usw. oder Bruchstücke von vorher nicht bestimmbarer Länge erhalten werden. Bei dem Fehlen von ausgebildeten Methoden, welche es gestatten, Spaltungsstücke von bestimmter Form zu erhalten, sollen hier nur einige derjenigen Abbaumethoden erwähnt werden, nach denen Benzolringe in kondensierten Ringsystemen bis zu Karboxylgruppen aboxydiert werden können.

In dem einfachsten Fall der Kondensation von Benzolringen, beim Naphtalin, sind bereits eine sehr große Zahl von Methoden bekannt geworden, um den einen Ring fortzuoxydieren und zur *Phtalsäure* zu gelangen. Bei den älteren Methoden lassen aber oft die Ausbeuten zu wünschen übrig. Zuerst hat man Naphtalin durch **Chromsäure** und **Schwefelsäure** in *Phtalsäure* über-

---

1) Knorr, A. 279, 222 (1894).
2) v. Pechmann und Baltzer, A. 262, 314 (1891).
3) Bladin, B. 25, 1411 (1892). Formeln Bamberger, B. 26, 2392 (1893).
4) Freund und Paradies, B. 34, 3122 (1901).
5) Merling, A. 216, 340 (1882); Willstätter, B. 29, 1579 (1896).

geführt [1]), dann den einen Benzolkern durch Addition von Halogenatomen weniger widerstandsfähig gemacht und das Naphtalintetrachlorid der Oxydation unterworfen. Bei dieser von Marignac [2]) stammenden Methode erhielt Häussermann [3]) bei Anwendung der fünf- bis sechsfachen Menge **Salpetersäure** (1.35) 30 % Ausbeute an *Phtalsäure*. Bei der Verwendung von Salpetersäure (1.15) und reinem Naphtalin bekamen Beilstein und Kurbatow [4]) im geschlossenen Rohr 40 % Ausbeute an Säure. Auch Bleisuperoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure lassen sich verwenden [5]). Erheblich besser sind die Ausbeuten mit **Chromsäure in Eisessig** oder mit **Kaliumpermanganat** oder **Manganat**, wobei neben der *Phtalsäure* auch *Phtalonsäure* $C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot COOH\\COOH\end{matrix}$ gebildet werden kann. Man erhitzt hier Naphtalin entweder mit dem Oxydationsmittel in wäßriger Suspension am Rückflußkühler oder unter Druck und erhält aus 10 T. Naphtalin 2,5 T. davon zurück und 10 T. eines Gemisches von *Phtal-* und *Phtalonsäure*, welch letzere natürlich weiter oxydierbar ist [6]).

Reichliche Mengen von *Phtalsäure* erhält man durch Erhitzen von Naphtalin mit **hochkonzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Merkurisulfat** als Katalysator auf 250—300° nach den Beobachtungen Sappers [7]) in der Bad. Anilin- und Sodafabrik. Mit der entweichenden schwefligen Säure und Kohlensäure geht die Phtalsäure über. Ebenso lassen sich Naphtole, Naphtylamine, Phenanthren und Anthracen zu Phtalsäure abbauen.

Zahlreiche Naphtalinderivate werden durch **Schmelzen mit Kali** oder durch **Erhitzen mit Lauge unter Druck** bei Gegenwart von Metalloxyden, wie Eisen- oder Kupferoxyd oder Braunstein in *Phtalsäure* übergeführt, so besonders die Naphtole, aber auch Naphtylamine, Naphtalinsulfosäuren usw. [8]).

Tritt die Amidogruppe in den einen Benzolkern ein, so wird dieser, wie beim Abbau der Phenylgruppe (s. o.), fortoxydiert, während die Nitrogruppe die Stabilität des Ringes erhöht. α-Nitronaphtalin gibt bei der Oxydation mit Permanganat oder besser Chromsäure und Eisessig *Nitrophtalsäure* [9]). α-Amidonaphtalin dagegen nur *Phtalsäure*, nicht *Amidophtalsäure* [10]).

Durch Wahl der geeigneten Mengenverhältnisse gelingt es, das Naphtalin durch Permanganat nur bis zur *Phtalonsäure* abzubauen und diese als Hauptprodukt zu erhalten [11]).

Im Phenanthren kann der mittelständige Benzolkern besonders bei Verwendung von **Chromsäuregemisch** aboxydiert werden, wobei *Diphensäure* gebildet wird:

$$\begin{matrix}C_6H_4 - CH\\ \cdot \qquad \cdot\cdot \\ C_6H_4 - CH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4 - COOH\\ \cdot \\ C_6H_4 - COOH\end{matrix}$$

---

[1]) Laurent, A. 19, 38 (1836), 41, 108 (1842). [2]) Marignac, A. 42, 215 (1842).
[3]) Häussermann, J. 1877, 763 und 1158.
[4]) Beilstein und Kurbatow, A. 202, 215 (1880). [5]) Lossen, A. 144, 71 (1867).
[6]) Tscherniac, D.R.P. 79693 (1894), 86914 (1895), B. 30, 3108 (1897), 31, 139 (1898).
[7]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 91202 (1897).
[8]) Basler Chem. Fabrik, D.R.P. 138790, 139956, 140999 (1903).
[9]) Beilstein und Kurbatow, A. 202, 217 (1880).
[10]) Reverdin und Nölting, Genf 1880, Constitution de la Naphtaline, Mühlhausen 1888.
[11]) Tscherniac, vgl. Gräbe und Trümpy, B. 31, 369 (1898).

Noch besser ist der Erfolg, wenn man Phenanthrenchinon anwendet, das durch dasselbe Mittel oder auch durch Wasserstoffsuperoxyd (vgl. XVI, 8) weiter oxydiert wird [1]).

Im Chrysen kann sowohl einer wie zwei Benzolkerne durch Oxydation abgebaut werden, wenn man von dem leicht erhältlichen Chrysochinon (S. 49) ausgeht. Verschmilzt man letzteres (10 Teile) mit **Bleisuperoxyd** (14 Teile) **und Ätzkali** (35--40 Teile, 8—10 Teile Wasser) und erhitzt auf 230°, so lassen sich aus der Lösung der Schmelze beim Ansäuern 96% der Theorie an *Chrysensäure* gewinnen:

CO CO → COOH·

Kocht man das Chrysochinon aber mit sehr verdünnter **Permanganatlösung** 7—8 Stunden, so erhält man aus dem Filtrat beim Ansäuern *Diphtalylsäure* [2])

$$C_6H_4<^{COOH}_{CO}>\!-\!^{CO}\!\!\diagdown C_6H_4 \diagup COOH$$

Ist der Benzolkern mit einem heterozyklischen Ring kondensiert, so läßt er sich besonders in alkalischer Lösung durch Permanganat aboxydieren. Chinolin wird so in *Chinolinsäure* übergeführt, ebenso wie die im Benzolkern substituierten Chinoline [3]).

N → N COOH COOH

γ-Methylchinolin (Lepidin) liefert *Pyridintrikarbonsäure* [4]). Ganz dementsprechend wird Isochinolin in die *Pyridin-3-4-dikarbonsäure (Cinchomeronsäure)* übergeführt [5]); wird aber die Lösung durch Salzsäure neutral gehalten, so entsteht *Phtalimid* [6]).

Die Beständigkeit stickstoffhaltiger Ringsysteme zeigt sich z. B. auch darin, daß im Naphtetrazol der Naphtalinring durch Oxydation entfernt werden kann, so daß der Tetrazolring erhalten bleibt. Der Abbau vollzieht sich quantitativ durch **Permanganat** in **Eisessiglösung** [7])

N N | | N=N → CH NH N N N

[1]) Fittig und Ostermayer, A. 166, 367 (1873); Gräbe und Aubin, A. 247, 203 (1888). [2]) Gräbe und Hönigsberger, A. 311, 269 und 264 (1900).
[3]) Hoogewerff und van Dorp, B. 12, 747 (1879); Camps, Ar. 240, 352 (1902); Skraup, M. 2, 157 (1881). [4]) Hoogewerff und van Dorp, B. 13, 1640 (1880).
[5]) Hoogewerff u. van Dorp, R. 4, 287 (1885). [6]) Goldschmiedt, M. 9, 676 (1888).
[7]) Marckwald und Meyer, B. 33, 1893 (1900).

B. Aufspaltung alizyklischer Ringe.

Für die Oxydation der zahlreichen gesättigten und ungesättigten alizyklischen Verbindungen können hier nur einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten angegeben werden, die zum Teil schon in der Gruppe XV (Addition von Hydroxylen an Doppelbindungen) und in der Gruppe XVI, 6 angegeben bzw. gestreift worden sind.

Zunächst gilt die Regel, daß die wasserstoffärmsten Gruppen zuerst vom Oxydationsmittel angegriffen werden, sowie, daß, falls bereits ein Sauerstoffatom im gesättigten Molekül vorhanden ist, hier die Oxydation weiter einsetzt. Ist der Ring an irgendeiner Stelle ungesättigt, so findet dort Addition von Hydroxylen und zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen dann die Spaltung statt. Bei gesättigten Ketonen wird meist der Ring zwischen dem Carbonyl und dem benachbarten wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom, zuweilen unter bestimmten Bedingungen auch an der anderen Seite aufgerissen, bei ungesättigten Ketonen (α-β-ungesättigten) tritt die Sprengung nach vorhergegangener Hydroxyladdition entweder an dieser Stelle oder zwischen der Carbonylgruppe und dem benachbarten hydroxylierten Kohlenstoffatom ein. Zuweilen treten, besonders bei den polyzyklischen Terpenen, Komplikationen ein, die Abweichungen veranlassen können. Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

Das gesättigte Cyklohexan, das sich im Petroläther (78—82°) des hannöverschen, galizischen uno kaukasischen Petroleums findet, wird nur verhältnismäßig schwer angegriffen, erst bei langer Einwirkung konzentrierter **Salpetersäure** geht es in *Adipinsäure* über [1]).

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - COOH \\ CH_2 - CH_2 - COOH \end{array}$$

Viel leichter verläuft die Oxydation bei dem jetzt käuflichen Cyklohexanol, woraus die Adipinsäure bequem dargestellt werden kann. Entweder oxydiert man mit heißer reiner Salpetersäure und erhält aus 300 g Cyklohexanol 295 g *Adipinsäure* [2]) oder mit **Permanganat** [3]).

Darstellung von Adipinsäure aus Cyklohexanol. 60 g Cyklohexanol gibt man zu 1 l Wasser, in dem 120 g Kristallsoda gelöst sind, und dazu unter öfterem Umschütteln 270 g Permanganat in 5 l Wasser. Nach drei Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 500 ccm eingedampft und die Säure mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt.

Bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe usw. ist die Isolierung der Hydroxyladditionsprodukte durchaus nicht immer angestrebt worden, häufig sind die Spaltungsprodukte direkt erhalten worden. Behandelt man Pinen, das in Wasser sehr fein verteilt ist, unter Eiskühlung mit **Permanganatlösung,** so läßt sich als erstes Oxydationsprodukt die *Pinonsäure* gewinnen, der folgende Konstitution zukommt [4]):

---

[1]) Aschan, B. 32, 1771 (1899).
[2]) Bouveault und Locquin, Bl. [4] 3, 437 (1908).
[3]) Mannich und Hâncu, B. 41, 575 (1908).
[4]) Baeyer, B. 29, 22 (1896); vgl. Tiemann und Semmler, B. 28, 1344 (1895).

C·CH_3 / CH CH / $(CH_3)_2C$ / CH_2 CH_2 / CH ⟶ CO·CH_3 / HOOC CH / $(CH_3)_2C$ / CH_2 CH_2 / CH

Bei der Oxydation des ungesättigten Alkohols Terpineol durch Permanganat läßt sich das primäre Oxydationsprodukt, das *Trioxyhexahydrocymol* isolieren, das dann zum *Methoäthylheptanonolid* weiter abgebaut wird[1]).

$$\begin{array}{l} CH_2 - C(CH_3) = CH \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad C(OH)(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \quad\quad OH \\ CH_2 - C(CH_3) - CHOH \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad C(OH)(CH_3)_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ CH_2 - CO \quad CO \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ (CH_3)_2C - O \end{array}$$

Terpineol — Trioxyhexahydrocymol — Methoäthylheptanonolid

Bei solchen ungesättigten Alkoholen findet aber nicht immer zwischen den am meisten mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffen die Ringsprengung statt, sondern unter Umständen auch daneben. Die Ursache kann darin bestehen, daß eine CHOH-Gruppe zuerst ein Keton liefert, das dann in der alkalischen Lösung enolisiert wird, wonach normale Ringsprengung eintritt.

CH_3, —OH, $CH(CH_3)_2$ (Terpinenol) → CH_3, —OH, CHOH, —OH, $CH(CH_3)_2$ (Trioxyterpan) → CH_3, —OH, CO, CH_2, —OH, $CH(CH_3)_2$ (Keton) → CH_3, —OH, C·OH, CH, —OH, $CH(CH_3)_2$ (Enolisierung) → CH_3, —OH, COOH, COOH, —OH, $CH(CH_3)_2$ (Dioxy-methyliso-propyl-adipinsäure)

Diese Auslegung läßt sich nach Wallach[2]) auch auf ähnliche Vorgänge übertragen und erklärt, warum Permanganat ein Ringsystem manchmal an anderer Stelle aufsprengt als Chromsäure.

Das gesättigte Keton Menthon geht durch Oxydation mit **Chromsäure** zuerst in eine *Ketosäure*, dann diese durch **Permanganat** in *β-Methyladipinsäure* über[3]), eine Säure, die auch durch Oxydation des Methylzyklohexanons entsteht[4]):

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2 - CH(C_3H_7)\cdot CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CO \quad\quad COOH \\ C_3H_7 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot COOH \quad COOH \end{array}$$

Menthon — Ketosäure — Methyladipinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 - CO \end{array} \uparrow$$

Methylhexanon

[1]) Wallach, A. 275, 150 (1893); Tiemann und Schmidt, B. 28, 1781 (1895).
[2]) Wallach, A. 362, 263, 270 (1908).
[3]) Manasse und Rupe, B. 27, 1818 (1894); Beckmann und Mehrländer, A. 289, 378 (1896). [4]) Wallach, A. 289, 338 (1896).

Das α-β-ungesättigte Isoacetophoron wird durch verdünnte kalte Permanganatlösung an der Stelle der Doppelbindung hydroxyliert und aufgespalten und dann stufenweise bis zur *as · Dimethylbernsteinsäure* abgebaut [1]):

$$(CH_3)_2 \cdot C\left\langle\begin{matrix} CH_2 - C \cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CH \\ CH_2 - CO \end{matrix}\right. \longrightarrow (CH_3)_2 C\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot COOH \end{matrix}\right.$$

Isoacetophoron

$$\longrightarrow (CH_3)_2 C\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}\right. \longrightarrow (CH_3)_2 C\left\langle\begin{matrix} COOH \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}\right.$$

as. Dimethylbernsteinsäure

Bei dem α-β-ungesättigten Karvenon findet dagegen die Aufsprengung zwischen dem einen hydroxylierten Kohlenstoffatom und dem Karbonyl statt [2]):

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2 - & CH - & CO \\ | & & | \\ CH_2 - & CH = & CH \\ & | & \\ & C_3H_7 & \end{matrix} \rightarrow \left(\begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2 - & CH - & CO \\ | & & | \\ CH_2 - & C(OH) - & CHOH \\ & | & \\ & C_3H_7 & \end{matrix}\right) \rightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2 - & CH - & COOH \\ | & & \\ CH_2 - & C(OH) - & COOH \\ & | & \\ & C_3H_7 & \end{matrix}$$

Karvenon

$$\longrightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2 - & CH - & COOH \\ | & & \\ CH_2 - & CO & \\ & | & \\ & C_3H_7 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & CH_3 & \\ CH_2 - & CH - & COOH \\ | & & \\ CH_2 - & COOH & \end{matrix}$$

α-Methylglutarsäure

Ist ein Benzolkern mit einem alizyklischen Ring kondensiert, so wird letzterer zuerst der Oxydation anheimfallen. Inden liefert bei der Oxydation mit Permanganat über *Hydrindenglykol* hinweg *Homophtalsäure* [3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ \quad\quad \vdots \\ \quad\quad CH \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CHOH \\ \quad\quad CHOH \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Acenaphten $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert, liefert *Naphtalsäure* [4]): $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} COOH \; (1) \\ COOH \; (8) \end{matrix}\right.$

Nur wenn der Benzolkern durch eine Amidogruppe (vgl. XVI, 10) widerstandsunfähig gemacht wird, wird er leichter oxydiert. So ist es zu verstehen, daß das alizyklische Tetrahydronaphtylamin (I) bei der Oxydation durch Per-

---

[1]) Bredt und Rübel, A. 299, 160 (1898).
[2]) Tiemann und Semmler, B. 31, 2889 (1898).
[3]) Heusler und Schieffer, B. 32, 28 (1899).
[4]) Gräbe und Gfeller, B. 28, 653 (1892).

manganat *Hydrozimt-o-karbonsäure* (II) liefert, das aromatische Isomere (III) *Adipinsäure* (IV) neben *Oxalsäure* [1]):

$$\text{I}\ C_6H_4\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot NH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} \rightarrow \text{II}\ C_6H_4\begin{matrix} COOH \quad COOH \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{III}\ NH_2\cdot C_6H_3\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \text{IV}\ \begin{matrix} COOH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ COOH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$$

C. Ringspaltung bei heterozyklischen Verbindungen.

Die stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen sind im allgemeinen gegen Oxydationsmittel noch beständiger als die Benzolderivate. Analog den unter A besprochenen Benzolringspaltungen sollen hier nur einige solcher Oxydationen erwähnt werden, bei denen der mit einem Benzolkern kondensierte stickstoffhaltige Ring der Aufspaltung unterliegt.

Während von Chinolin nur bekannt ist, daß es bei der Oxydation mit Permanganat in *Chinolinsäure* übergeht, geben verschiedene Derivate bei der Oxydation mit **Permanganat** auch Benzolabkömmlinge. So liefert das 3-Bromchinolin neben Brompyridindikarbonsäure auch *Oxalylanthranilsäure* [2])

$$C_6H_4\begin{matrix} CBr:CH \\ N\quad :CH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} COOH \quad COOH \\ NH\cdot CO \end{matrix}$$

Dieselbe Säure wird auch beim Behandeln von Carbostyril und von Acetyltetrahydrochinolin mit Permanganat erhalten [3]).

Nach Doebner und v. Miller [4]) gehen die α-Alkyl- oder α-Acylchinoline bei der Oxydation mit Permanganat in *Acidylanthranilsäuren* über. Chinaldin liefert *Acetylanthranilsäure*, α-Phenylchinolin (allerdings in saurer Lösung) *Benzoylanthranilsäure*

$$C_6H_4\begin{matrix} CH:CH \\ N\quad :C\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} COOH \\ NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Ganz entsprechend liefert das Methylketol in alkalischer Lösung in guter Ausbeute *Acetylanthranilsäure* [5])

$$C_6H_4\begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix}\!\!\!\!\nearrow C\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

Bei den Isochinolinen entstehen in alkalischer Lösung gewöhnlich *Pyridindikarbonsäuren*, in neutraler oder saurer dagegen meist Abkömmlinge der *Phtalsäure*. Isochinolin selbst liefert *Phtalimid* [6]), Jodisochinoline, je nach

---

[1]) Bamberger und Bammann, B. 22, 967 (1889); Bamberger und Althausse, B. 21, 1895 (1888).

[2]) Claus und Collischonn, B. 19, 2766 (1886).

[3]) Friedländer und Ostermaier, B. 15, 332 (1882); Königs und Hoffmann, B. 16, 734 (1883).

[4]) Doebner und v. Miller, B. 19, 1195 (1886).

[5]) Jackson, B. 14, 885 (1881). [6]) Goldschmidt, M. 9, 676 (1888).

der Stellung des Jodatoms, entweder *Phtalsäure* oder *Jodphtalsäure* [1]), Nitroisochinolin *Nitrophtalsäure* [2])

$$C_6H_4\langle{}^{CH:N}_{CH:CH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$$

Isochinolin → Phtalimid

XVII. 1. $NH_2 \longrightarrow NHOH$ (bz. :NOH) ($NR_2 \longrightarrow NR_2O$.)
2. $NH_2 \longrightarrow NO$ (bz. NO_2).

Die Oxydation der Aminogruppe zur Hydroxylaminogruppe gelingt bei primären Aminen nur, wenn das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Als Oxydationsmittel dient **Carosche Säure,** die durch Zusatz von Magnesia alba neutral gemacht wird. Die Ausbeuten sind sehr gering, weil die Oxydation gleich weiter geht bis zur Nitroverbindung.

t-Butylamin liefert so *t-Butylhydroxylamin* $(CH_3)_3C \cdot CHOH$, bei der Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Amin in eisgekühlter ätherischer Lösung. Ebenso bildet sich *Amylhydroxylamin* $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NHOH$ aus t-Amylamin [3]). Nachweisbar sind die Hydroxylamine durch die mittels Diazobenzolchlorid entstehenden Azohydroxamide, z. B. $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot N(OH)N_2 \cdot C_6H_5$.

Der Oxydationswert der Caroschen Säure wird vorher durch Titration nach der für Persulfate angegebenen Methode bestimmt [4]); noch schneller nach Kempf [5]). Siehe S. 66.

Anilin wird ebenso in ätherischer Lösung zu *Phenylhydroxylamin* oxydiert, nachgewiesen durch die Reaktion mit Fehlings Lösung und die Bildung des Phenylazohydroxanilids [6]).

Ist das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom sekundär oder primär gebunden, so entstehen unter gleichen Bedingungen wie vorher *Oxime*. Die Base wird mit der neutralen Lösung der Sulfomonopersäure eine Zeitlang erhitzt und die Lösung nach dem Ansäuern ausgeäthert. Isopropylamin (7 g) liefert *Acetoxim* (1,75 g)

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$$

Phenyläthylamin $C_6H_5CH(NH_2) \cdot CH_3$ ergibt *Acetophenonoxim* $C_6H_5 \cdot C:(NOH) \cdot CH_3$ usw. [7]).

Benzylamin wird in *Benzaldoxim* übergeführt, wobei daneben noch *Benzhydroxamsäure, Phenylnitromethan, Benzonitril* u. a. entstehen.

$$\underset{\text{Benzylamin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{(Benzylhydroxylamin)}}{(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NHOH)} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5CH:NOH} \longrightarrow \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{C_6H_5 \cdot C(OH):NOH}$$

Äthylamin liefert neben *Acetaldoxim* auch *Acethydroxamsäure* u. a. [8]). Die durch die Oxydation entstehenden *Hydroxamsäuren* kann man in allen Fällen

[1]) Edinger, J. pr. 51, 707 (1895), 53. 379 (1896). [2]) Fortner, M. 14, 146 (1893).
[3]) Bamberger und Seligman, B. 36, 685 (1903).
[4]) Le Blanc und Eckhardt, Z. El. Ch. 1899, 536; B. 32, 1676 (1899).
[5]) Kempf, B. 38, 3965 (1905). [6]) Bamberger u. Tschirner, B. 32, 1675 (1899).
[7]) Bamberger und Seligman, B. 36, 701 (1903).
[8]) Bamberger, B. 35, 4293 (1902).

durch ihre Eisenchloridreaktion erkennen und somit aus ihrer Bildung auf die Gruppe $CH_2 \cdot NH_2$ schließen [1]. Vgl. Gr. XX. Äthylendiamin (I) als Diamin liefert *Glyoxim* (II) (10 %) [2]

$$\text{I } NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow \text{II } NOH:CH \cdot CH:NOH$$

Sekundäre aromatische Basen, wie z. B. Methylanilin, ergeben mit Caroscher Säure eine ganze Reihe verschiedener Produkte, unter denen als erstes Oxydationsprodukt wohl der *Phenyhydroxylamtn-n-methyläther* $C_6H_5 \cdot N(OH)CH_3$ anzusehen ist, aus dem dann zum Teil die übrigen Produkte hervorgehen, unter denen sich Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Formaldehyd u. a. befinden [3].

Tertiäre aromatische Basen ergeben als charakteristische Oxydationsprodukte *Dialkylanilinoxyde*, z. B. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$ [4].

Dimethylanilinoxyd aus Dimethylanilin. 50 g Dimethylanilin werden durch 1410 ccm 3,2 %iges **Wasserstoffsuperoxyd** bei 60—70° in zwölf Stunden unter fortwährendem Rühren vollständig oxydiert. Man dampft die filtrierte Lösung auf die Hälfte ein und fällt durch 95 g Pikrinsäure (gelöst in 1710 g Wasser), oder dampft mit Salzsäure ab, wobei das salzsaure Salz des *Dimethylanilinoxyds* hinterbleibt.

Bei gewissen o- oder di-o-substitutierten Dialkylanilinen wird die Oxydbildung aber erschwert oder ganz aufgehoben [5]. Auch die Leukoverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe geben Aminoxyde, am besten mit neutraler **Caroscher Säure,** z. B.

$$CH\left[C_6H_4\,N(CH_3)_2\,O\right]_3 \text{ [5]}.$$

Tertiäre ringförmige Basen, wie N-Methylpiperidin, und solche aliphatischer Natur lassen sich ebenfalls in Aminoxyde überführen.

Oxydation von n-Methylpiperidin. Man läßt einen Teil der Base, am besten in Acetonlösung, mit 15 Teilen käuflichem Wasserstoffsuperoxyd unter Umschütteln einige Tage stehen, wobei sie allmählich in Lösung geht. Beim Abdampfen erhält man die zerfließliche, kristallinische Oxybase [6].

Ebenso verhalten sich die homologen Piperidine, doch nicht die Acylverbindungen, wie Acetpiperidid [7].

Analog liefern die sekundären Basen *Hydroxylamine*, Dipropylamin z. B. *Dipropylhydroxylamin* [8]. Die ringförmigen sekundären Basen, wie das Piperidin, werden ebenso oxydiert, doch verhält sich das Reaktionsprodukt zuweilen wie ein Aufspaltungsprodukt

```
        CH2                         CH2
 CH2 /     \ CH2              CH2 /    \ CH2
 CH2 \     / CH2      →        |          |
   H — N == O                 CH2        CHO
                                \
                                 NH2
```

N-Piperidinoxyd → δ-Amidovaleraldehyd

[1] Bamberger, B. 36, 710 (1903).
[2] Bamberger und Seligman, B. 36, 3831 (1903).
[3] Bamberger und Vuk, B. 35, 703 (1902).
[4] Bamberger und Tschirner, B. 32, 342 (1899).
[5] Bamberger und Rudolf, B. 39, 4285 (1906); B. 41, 3290 (1908).
[6] Merling, B. 25, 3124 (1892); Wolffenstein und Wernich, B. 31, 1553 (1898).
[7] Auerbach und Wolffenstein, B. 32, 2507 (1899).
[8] Wolffenstein und Mamlock, B. 33, 159 (1900).

Im Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure und salpetrige Säure verhält sich die Verbindung wie ein Aldehyd, bzw. Amin, gegen Schwefelkohlenstoff und Benzoylchlorid dagegen wie ein Aminoxyd oder Hydroxylaminderivat [1]). Bei der Untersuchung der Allgemeingültigkeit der Reaktion zeigte sich, daß nur die sekundären Basen das Oxydationsprodukt liefern, die die Iminogruppe zwischen zwei CH_2-Gruppen enthalten, von denen ev. eine oder beide monoalkyliert sein können, also Piperidin, Pipecolin, Coniin, Copellidin, Tetrahydroisochinolin, nicht dagegen Tetrahydrochinolin [2]).

2. $NH_2 \longrightarrow NO (NO_2)$.

Echte Nitrosoverbindungen lassen sich aus Aminen direkt nur unter denselben Voraussetzungen erhalten, wie echte Hydroxylamine (s. o.), es sind also die Aniline, das t-Butylamin usw. in solche überführbar.

Anilin kann in schwefelsaurer Lösung **bei Gegenwart von etwas Formaldehyd durch Permanganat** zu *Nitrosobenzol* oxydiert werden (aus 4 g Anilin 0,6 g Nitrosobenzol). Ebenso p-Toluidin in *p-Nitrosotoluol* [3]). Durch Permanganat allein wird es zu *Nitrobenzol* oxydiert [4]). Viel besser gelingt indessen die Oxydation durch **Caro sche Säure.**

Überführung von Anilin in Nitrosobenzol. Man trägt in 20 Teile konzentrierter Schwefelsäure 18 Teile Kaliumpersulfat (oder 14,5 $(NH_4)_2S_2O_8$) unter Umrühren ein und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung innerhalb einer Stunde, gießt dann in 80—100 Teile Eiswasser, neutralisiert mit Soda und vermischt mit einer Lösung von drei Teilen Anilin in 150 Teilen Wasser, wobei das Anilin sofort in *Nitrosobenzol* übergeht [5]).

Nach dieser sehr glatt verlaufenden Methode läßt sich das Anisidin in *Nitrosoanisol* überführen [6]), die Nitraniline mit ca. 80 % Ausbeute in *Nitronitrosobenzole* [7]), p-Phenylendiamin in ätherischer Lösung in *p-Nitrosoanilin* [8]).

Von aliphatischen Aminen ist das t-Butylamin $(CH_3)_3 \cdot C \cdot NH_2$ in *Nitrosobutan* $(CH_3)_3 \cdot C \cdot NO$ überführbar, wenn man es in ätherischer Lösung mit neutraler Caro scher Säure behandelt, wobei sich daneben kleine Mengen von *t-Nitrobutan* bilden; ebenso das t-Amylamin in *t-Nitrosopentan* $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NO$ das in der Siedehitze in *Nitropentan* übergeht [9]). Überhaupt entstehen bei dieser Oxydationsmethode in der Siedehitze leicht die Nitroverbindungen auch aus Aminen, bei denen der Aminokohlenstoff primär oder sekundär gebunden ist.

Benzylamin gibt in kleiner Menge *Phenylnitromethan*, Phenyläthylamin bei kurzem Kochen *Phenylnitroäthan II* [10])

$$I\ C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \rightarrow II\ C_6H_5CH(NO_2) \cdot CH_3.$$

p-Phenylendiamin liefert als Hauptprodukt *p-Nitroanilin* [11]).

---

[1]) Wolffenstein, B. 25, 2777 (1892); Wolffenstein und Maass, B. 31, 2687 (1898).
[2]) Wolffenstein und Maass, B. 30, 2189 (1897); 28, 1459 (1895).
[3]) Bamberger und Tschirner, B. 31, 1524 (1898).
[4]) Bamberger und Meimberg, B. 26, 495 (1893).
[5]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D.R.P. 105857 (1899), 110249, 110575 (1900).
[6]) Baeyer und Knorr, B. 35, 3034 (1902).
[7]) Bamberger und Hübner, B. 36, 3803 (1903).
[8]) Dieselben, B. 36, 3827 (1903). [9]) Bamberger u. Seligman, B. 36, 687 (1903).
[10]) Bamberger und Scheutz, B. 34, 2264 (1901); Bamberger und Seligman, B. 36, 705 (1903).
[11]) Bamberger und Hübner, B. 36, 3827 (1903).

Die Amine, Aminophenole und Diamine der aromatischen Reihe lassen sich durch Kochen ihrer Salzlösungen mit überschüssiger 10%iger **Natriumsuperoxydlösung** zu *Nitroverbindungen* oxydieren. In essigsaurer Lösung liefert Anilin neben Azobenzol Dianilidochinondianil, in wäßriger Lösung der freien Base erhält man *Nitrobenzol;* salzsaures o-Amidophenol gibt 8—10% *o-Nitrophenol,* die drei Diamine geben 7—10% *Nitraniline.* o-p-Toluylendiamin gibt in siedender Lösung sogar *o-p-Dinitrotoluol* [1]).

XVIII. 1. NHOH → NO, 2. Oxime → Peroxyde der Oxime.

1. Oxydation der Hydroxylamine.

Die Hydroxylamine lassen sich durch verschiedenartige Oxydationsmittel in Nitrosokohlenwasserstoffe und deren Derivate überführen, so durch **Bichromat und Schwefelsäure,** durch **Eisenchlorid,** durch **Quecksilberoxyd, Ferrizyankalium** usw.

Nitrosobenzol aus Phenylhydroxylamin. Die aromatischen Hydroxylamine, z. B. Phenylhydroxylamin (2 g), versetzt man in eiskalter verdünnter Schwefelsäure (6 g konzentrierter Säure in 100 Teilen Wasser) mit einer gut gekühlten Lösung von Bichromat (2,4 g) in Wasser (150 ccm). Der alsbald ausgeschiedene *Nitroso*körper wird abfiltriert oder durch Wasserdampf übergetrieben [2]).

Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung wirkt unter Eiskühlung ähnlich, z. B. wird o-Hydroxylaminobenzoësäureester so in o-Nitrosobenzoëester übergeführt [3]).

α-Naphtylhydroxylamin läßt sich nach diesen Methoden viel weniger glatt oxydieren. Die Oxydation gelingt dagegen gut mit **Bleisuperoxyd** oder der vierfachen Menge **wasserfreien Silberoxyds** in indifferentem Lösungsmittel, wasserfreiem Äther, unter Zusatz von wasserfreiem Kupfer- oder Natriumsulfat beim Schütteln mit der Maschine [4]).

α-Hydroxylaminoanthrachinon-β-sulfosäure wird zur *α-Nitroso-β-sulfosäure* oxydiert, indem man sie in verdünnter Natronlauge löst und mit **Ferrizyankaliumlösung** bis zum Verschwinden der grünen Lösung behandelt. Aus der Lösung fällt bei genügender Konzentration das *nitrososulfosaure Natrium* aus [5]).

Aliphatische Hydroxylamine können folgendermaßen zu Nitrosoverbindungen oxydiert werden.

Hydroxylaminoisobuttersäurenitril wird bei 0° durch etwas überschüssiges **Chlor** fast quantitativ zur blauen *Nitrosoverbindung* oxydiert [6]):

$$(CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup NHOH \\ \diagdown CN \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown CN \end{matrix}.$$

Oxyaminoisobutylglyzerin läßt sich nur als Triacetylverbindung $NHOH \cdot (CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ zum *Nitrosotriacetylisobutylglyzerin* $NO \cdot C(CH_2O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ oxydieren, und zwar durch **Bichromat** und verdünnte Schwefelsäure, in einer Ausbeute von 60% [7]). Das Hydroxylaminodiisobutyl geht beim Durchleiten von Wasserdämpfen durch die mit Kaliumbichromat versetzte Lösung in *Nitrosooktan* $(CH_3)_2C \cdot (NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ über [8]).

[1]) O. Fischer u. Trost, B. 26, 3083 (1893). [2]) Bamberger, B. 27, 1555 (1894).
[3]) Bamberger, B. 28, 1221 (1895); Bamberger und Pyman, B. 36, 2701 (1903).
[4]) Willstätter und Kubli, B. 41, 1938 (1908). [5]) Wacker, B. 35, 668 (1902).
[6]) Piloty und Graf Schwerin, B. 34, 1863 (1901).
[7]) Piloty und Ruff, B. 31, 224 (1898). [8]) Dieselben, B. 31, 457 (1898).

Enthalten tertiäre Oxyaminoverbindungen, wie das Oxyaminoisobutylglyzerin, ein CH_2OH der NHOH-Gruppe benachbart, so wird es bei der Oxydation mit **gelbem Quecksilberoxyd** fortoxydiert, und es entstehen *Ketoxime.*

$$(CH_2OH)_3 \vdots C \cdot NHOH + 2\,O = (CH_2OH)_3\,C:NOH + H_2O + HCOOH.$$

Man erhält *Dioxyacetoxim* in einer Ausbeute von 50—60 %. Das Hydroxylaminoisobutylglykol geht mit 80 % Ausbeute ebenso in *Acetoloxim* über [1]):

$$CH_3 \cdot (CH_2OH)_2 \cdot C \cdot NHOH \rightarrow CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2OH.$$

Beim Diacetonhydroxylamin (I) gelingt die Oxydation zum *Nitrosoisopropylaceton* (II) nicht durch Bichromat und Schwefelsäure, sondern nur durch Kochen der Chloroformlösung mit **gelbem Quecksilberoxyd** am Rückflußkühler. Aus der blauen Chloroformlösung erhält man den farblosen Nitrosokörper:

$$\text{I}\ (CH_3)_2 \cdot \underset{NHOH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow \text{II}\ (CH_3)_2 \cdot \underset{NO}{C} - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

Ebenso beim Dinitrosodiisopropylaceton [2]). Bei ringförmigen Oxyaminoverbindungen läßt sich ebenfalls Quecksilberoxyd mit Vorteil verwenden, z. B. beim Oxyamino-methylzyklohexanonoxim [2]).

Ist die Gruppe NHOH an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden, so geht die Gruppe $CH \cdot NHOH$ in $C:NOH$ über, z. B. beim Oxyaminokarvoxim [3]).

2. Oxydation der Oxime zu Peroxyden.

Bei der **anodischen Oxydation** der Ketoxime erleiden diese eine Zersetzung, wobei die freiwerdenden höheren Stickoxyde nach der Reaktion von Scholl [4]) einwirken und *Pseudonitrole* liefern [5]):

$$4\,(CH_3)_2 \cdot C:NOH + 3\,N_2O_4 = 4\,(CH_3)_2C(NO) \cdot NO_2 + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Die Aldoxime gehen durch verschiedene Oxydationsmittel, wie besonders salpetrige Säure, ferner Salpetersäure, Ferrizyankalium und Hypochlorit, sehr leicht in sogenannte *Superoxyde* über, oft unter gleichzeitiger Verkettung von Kohlenstoffatomen zu *Peroxyden* von *Diketonen.*

Leitet man z. B. in eine ätherische Lösung von Benzaldoxim **Stickstofftrioxyd** (aus Arsenik und Salpetersäure, 1,4), so erhält man sofort einen kristallinischen Niederschlag von *Benzaldoximperoxyd*, der bei weiterem Einleiten in *Benzildioximperoxyd* übergeht [6]).

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:NOH \\ C_6H_5 \cdot CH:NOH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldoximperoxyd}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:NO \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot CH:NO \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Benzildioximperoxyd}}{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:NO \\ \quad | \quad\ | \\ C_6H_5 \cdot C:NO \end{matrix}}$$

Ganz analog wird β-β-Dioximidobernsteinsäureester I in Glyoximperoxyddikarbonester II übergeführt [7]):

---

[1]) Piloty und Ruff, B. 30, 1656 und 2057 (1897).
[2]) Harries und Jablonski, B. 31, 1379 (1898).
[3]) Harries und Mayrhofer, B. 32. 1347 (1899).
[4]) Scholl, B. 21, 508 (1888). [5]) J. Schmidt, B. 33, 871 (1900).
[6]) Beckmann, B. 22, 1591 (1889). [7]) Beckh, B. 30, 155 (1897).

$$\text{I } COOR \cdot \underset{\|}{\overset{}{C}} \text{———} \underset{\|}{N} \cdot COOR \quad \longrightarrow \quad \text{II } COOR \cdot C \text{———} C \cdot COOR$$
$$NOH \quad NOH \qquad\qquad NO — ON$$

In ähnlicher Weise beobachtete Scholl[1]) die Bildung von Peroxyden beim Behandeln der Oxime mit **Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung.** Beim Eintragen von 1,6 g N_2O_4 in eine Lösung von 5 g Phenylglyoxim in 100 g Äther wird nach etwa zehn Minuten nahezu reines *Phenylglyoximperoxyd* erhalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C\ :NOH \\ \quad\ | \\ \quad CH:NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C\ :NO \\ \quad\ |\qquad\ | \\ \quad CH:NO \end{array}$$

Ebenso ließen sich auch andere Dioxime leicht in die Peroxyde überführen; die Methode empfiehlt sich besonders da, wo die Peroxyde, wie z. B. das Phenylglyoximperoxyd, schon durch verdünnte Alkalien leicht zersetzt werden, also durch alkalische Mittel die Oxydation nicht bewirkt werden kann (s. u.). Kohlenstoffverkettungen lassen sich so ebenfalls bewirken. So liefert Isonitrosoaceton (I) nach Sloan Mills[2]) *Diacetylglyoximperoxyd* (II):

$$\begin{array}{l} \text{I } CH_3 \cdot CO \cdot CH:NOH \\ \quad CH_3 \cdot CO \cdot CH:NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{II } CH_3 \cdot CO \cdot C:NO \\ \qquad\qquad\qquad\ |\quad\ | \\ \quad CH_3 \cdot CO \cdot C:NO \end{array}$$

Glatt kann hier auch **konzentrierte Salpetersäure** (1,4—1,45) zum Ziele führen. Beim Eintragen von Nitrosoacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:NOH$ in die zwanzigfache Menge der Säure entsteht *Dibenzoylglyoximperoxyd*[3])

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\|}{C} \text{———} \underset{\|}{C} \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$NO — ON$$

eine Verbindung, die auch aus Dibenzoylglyoxim durch dasselbe Mittel direkt erhalten werden kann[4]). Auch andere Klassen von Dioximen, die durch alkalische Mittel (s. u.) nur schlecht zu oxydieren sind, lassen sich so in Peroxyde überführen, so die α-β-Dioximidobuttersäure I in die *Methylglyoximperoxydkarbonsäure* II[5]):

$$\text{I } CH_3 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \text{——} \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOH \quad \longrightarrow \quad \text{II } CH_3 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \text{——} \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOH$$
$$NOH \ \ NOH \qquad\qquad NO \cdot ON$$

Aber auch durch alkalische Oxydationsmittel sind vielfach Dioxime in Peroxyde überführbar. Man löst z. B. α-Naphtochinondioxim in verdünnter Kalilauge und versetzt mit einer Lösung von **Ferrizyankalium** oder **alkalischer Bromlösung,** wobei sofort eine Fällung von *Naphtochinondioximperoxyd* eintritt[6]). Chinondioxym gibt ebenso sofort einen goldgelben Niederschlag von *Chinondioximperoxyd*[7]).

Auch die drei Benzildioxime sind durch dies Mittel zu Peroxyden oxydierbar[8]), besser jedoch durch **Chlornatron,** das schon in der Kälte fast momentan wirkt und die Peroxyde in fast theoretischer Ausbeute liefert[9]).

---

[1]) Scholl, Ber. 23, 3503 (1890). [2]) Sloan Mills, Chem. N. 88, 227 (1903).
[3]) Holleman, B. 21, 2837 (1888). [4]) Angeli, G. 33, I, 421 (1893).
[5]) Angeli, B. 26, 594 (1893). [6]) Ilinski, B. 19, 349 (1886).
[7]) Nietzki und Kehrmann, B. 20, 615 (1887).
[8]) Auwers und V. Meyer, B. 21, 804 (1888).
[9]) Ponzio, C. 1906, I, 1700.

Man löst z. B. 5 g Benzildioxim in 50 g 10 %iger Natronlauge und trägt die Lösung ein in 200 ccm Natriumhypochloritlösung, hergestellt durch Einleiten von Chlor in 10 %ige Natronlauge. Das Peroxyd fällt sofort aus.

Ebenso β-Naphtochinondioxim und Kampferchinondioxim. p-Chinondioxim gibt aber glatt *p-Dinitrobenzol*[1]). Auch die Aldoxime lassen sich nach dieser Methode leicht oxydieren, doch entstehen daneben zur Hälfte *Azoxime*, aus Benzaldoxim also neben dem *Peroxyd* $C_6H_5CH:NO-ON:CHC_6H_5$ auch *Dibenzenylazoxim*

$$\begin{array}{l} C_6H_5C=N \\ \quad | \qquad \diagup O \\ \quad N=C\cdot C_6H_5 \end{array},$$

ebenso beim m-Nitrobenzaldoxim, Anisaldoxim, Furfuraldoxim[2]).

Schon früher haben übrigens Nietzki und Geese[3]) das Mittel zur Oxydation des Dichinoyltetroxims verwandt und daraus das sogenannte *Tetranitrosobenzol* erhalten, während Salpetersäure die Verbindung nur in das Dinitrosodioxim überführt:

$$C_6H_2(=NOH)_4 \longrightarrow C_6H_2(\cdot NO)_4$$

Das Kumarandiondioxim läßt sich durch Ferrizyankalium nur mit minimaler Ausbeute zum Peroxyd oxydieren, Hypochlorit und Stickstofftetroxyd versagen vollständig, hingegen läßt sich die Oxydation in Chloroformlösung durch **Phosphorpentachlorid** (1 Mol.) bewirken, wobei das *Kumarandiondioximperoxyd* in einer Ausbeute von 10 % entsteht[4]).

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup O-C:NOH \\ \diagdown \quad\quad\; C:NOH\end{array} \longrightarrow C_6H_4\begin{array}{l}\diagup O-C:NO \\ \diagdown \quad\quad\; C:NO\end{array}$$

Es sei noch erwähnt, daß nach neueren Untersuchungen die Dioximperoxyde aufgefaßt werden als *Furoxane* der Formel[5]):

$$\begin{array}{l} \quad\diagup O \diagdown \\ -C-N \\ \;\; | \qquad\quad \rangle O \\ -C=N \end{array}$$

XIX. NHOH ⟶ N—N.
O

Arylhydroxylamine gehen schon durch den **Luftsauerstoff** leicht in *Azoxyverbindungen* über. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Phenylhydroxylamin mit verdünnter Natronlauge und läßt stehen, so scheiden sich bald reichliche Mengen von Nitrobenzol in Öltröpfchen aus, die aber bald wieder verschwinden und nach achttägigem Stehen einem Kristallbrei von *Azoxybenzol* Platz machen[6]

---

[1]) Ponzio, C. 1906, I, 1700.

[2]) Ponzio und Busti, C. 1906, II, 232. [3]) Nietzki u. Geese, B. 32, 505 (1899

[4]) Stoermer und Halberkann, Privatmitteilung.

[5]) Wieland und Semper, A. 358, 36 (1907). [6]) Bamberger, B. 27, 1551 (1894

Leitet man durch eine Lösung von m-Hydroxylaminoacetophenon so lange einen Luftstrom, bis Fehlings Lösung nicht mehr reduziert wird, so fällt aus der Lösung *m-Azoxyacetophenon* aus[1]. Auch durch **Chromsäure** ist die Oxydation ausführbar. o-Hydroxylaminobenzylalkohol liefert, in verdünnt alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Natriumbichromat behandelt, reinen *o-Azoxybenzylalkohol*[2].

XX. NO → NO_2, Oxime → Nitro- bz. Isonitrokörper und Hydroxamsäuren. Diazohydrate → Phenylnitramine.

Aliphatische wie aromatische Nitrosoverbindungen gehen leicht durch Oxydation in Nitrokörper über. t-Nitrosobutan und t-Nitrosopentan $(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot C\cdot NO$ gehen schon bei ihrer Bildung aus den Hydroxylaminen oder Aminen durch **Carosche Säure** teilweise in *Nitrobutan* bz. *Nitropentan* über[3]. Nitrosobenzol wird durch **Permanganat** leicht in *Nitrobenzol* übergeführt[4].

Pseudonitrole lassen sich in Eisessiglösung durch **Chromsäure** in Dinitrokörper überführen, so Propylpseudonitrol in Dinitropropan[5]:

$$CH_3\cdot C(NO)\cdot(NO_2)\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3C(NO_2)_2\cdot CH_3.$$

In der aromatischen Reihe werden die durch Einwirkung von **Stickstofftetroxyd** auf Oxime sich bildenden Pseudonitrole sofort weiter oxydiert. Die Reaktion bleibt also nicht wie in der aliphatischen Reihe bei den Pseudonitrolen stehen, sondern führt ebenfalls zu *Dinitrokörpern*. Benzophenonoxim, in absolutem Äther gelöst, wird so mit sehr guter Ausbeute zu *Diphenylnitromethan*[6]: $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$.

Nitrosoaniline, wie Nitrosodimethylanilin, werden am besten in schwefelsaurer Lösung durch **Permanganat** in Nitrokörper übergeführt. Nitrodimethylanilin bildet sich so sehr glatt, es wird am besten durch Benzol ausgeschüttelt[7].

Um Nitrosophenole in *Nitrophenole* überzuführen, löst man sie in Kalilauge und behandelt sie mit **Ferrizyankalium**, bis die rote Farbe in Gelb übergegangen ist und fällt dann durch Säure[8]. Oder man übergießt die Nitrosoverbindung, wie z. B. α-Nitroso-β-naphtol mit Wasser (zehnfache Menge) und gibt ein gleiches Volumen **Salpetersäure** (1,25) hinzu. Man löst dann den ausgewaschenen Niederschlag in Natron, fällt mit Essigsäure und kristallisiert aus Alkohol um. Diese für die Gewinnung des *α-Nitro-β-naphtols* gut verwendbare Methode ist der direkten Nitrierung des β-Naphtols vorzuziehen, da hierbei ein Gemisch verschiedener Verbindungen entsteht[9]. Ebenso wird das 4-Nitroso-α-naphtol gewonnen. Um das 4-Nitroso-5-Nitro-naphtol-1 in 4-5-*Dinitronaphtol* zu verwandeln, ist Ferrizyankalium vorzuziehen[10].

---

[1] Bamberger u. Elger, B. 36, 1619 (1903). [2] Bamberger, B. 36, 836 (1903).
[3] Bamberger und Seligman, B. 36, 687 (1903).
[4] Bamberger und Meimberg, B. 26, 494 (1893).
[5] V. Meyer und Locher, A. 180, 147 (1875); B. 9, 701 (1876).
[6] Scholl, B. 23, 3491 (1890).
[7] Schraube, B. 8, 621 (1875); Wurster, B. 12, 529 (1879); Lippmann und Fleissner, M. 4, 293 (1883).
[8] Schiff, B. 8, 1501 (1875). [9] Stenhouse, A. 189, 151 (1877).
[10] Grandmougin und Michel, B. 25, 973 (1892); Friedländer, B. 32, 3529 (1899).

Chinondioximperoxyd wird beim gelinden Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in *p-Dinitrobenzol* übergeführt [1]). Das Chinondioxim selbst geht durch alkalische **Hypochloritlösung** glatt ebenfalls in p-Dinitrobenzol über [2]).

Um die Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen der Pyrazolonreihe in Nitrokörper zu verwandeln, löst man sie in Eisessig und fügt bei Wasserbadwärme vorsichtig **konzentrierte Salpetersäure** hinzu, bis die dunkelrote Lösung hellgelb wird. Auf Zusatz von Wasser fällt dann die Nitroverbindung kristallinisch aus. So bildet das 1-Phenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon I leicht den Nitrokörper II:

$$\text{I } C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C\cdot NO\\ \quad\quad\;\; | \\ NH\cdot CO\end{array}\right. \longrightarrow \text{II } C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):C\cdot NO_2\\ \quad\quad\;\; | \\ NH\cdot CO\end{array}\right.$$

Ähnlich das 4-Isonitroso-5-pyrazolon und das Nitrosoantipyrin [3]).

Ketoxime lassen sich zu Isonitro- bz. Nitroverbindungen oxydieren, wenn man eine neutrale Lösung von **Caroscher Säure** kurze Zeit (3—5 Sekunden lang) auf das Oxim einwirken läßt. Die entstehende Isonitroverbindung (II) ist durch die Konowalowsche Reaktion [4]) (Eisenchlorid gibt eine braunrote ätherlösliche Verbindung) nachweisbar. Bei etwas längerem Kochen entsteht der echte Nitrokörper (III) durch Umlagerung. Acetophenonoxim (I) z. B. liefert so *Phenylmethylisonitromethan* (II) [5]):

$$\text{I } C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CH_3 \rightarrow \text{II } C_6H_5\cdot C(:NOOH)\cdot CH_3 \rightarrow \text{III } C_6H_5\cdot CH\cdot NO_2\cdot CH_3.$$

Violursäure läßt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Dilitursäure* überführen [6]):

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ NH-CO\end{array}\right\rangle C:NOH \longrightarrow CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ NH-CO\end{array}\right\rangle C:NOOH$$

Die den Oximen im Bau entsprechenden Diazohydrate lassen sich in alkalischer Lösung durch **Ferrizyankalium** zu *Phenylnitraminen* (Diazobenzolsäuren) oxydieren.

Darstellung von Diazobenzolsäure. Man lagert Kaliumdiazotat in Isodiazotat um und gibt 5 g davon ohne Kühlung in eine Lösung von 24 g Ferrizyankalium und 4 g Kali in 200 g Wasser. Nach 24 Stunden schüttelt man mit Äther aus, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und entzieht die Diazobenzolsäure durch Äther [7]).

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot OH \rightarrow C_6H_5\cdot N:NOOH \text{ (bz. } C_6H_5\cdot NH\cdot NO_2\text{)}.$$

Auch durch **Kaliumpermanganat** kann man die Nitramine erhalten.

Behandelt man die Aldoxime der aromatischen Reihe mit Oxydationsmitteln, wie neutraler Caroscher Säure, so entstehen ebenfalls *Isonitrokörper* und es bilden sich neben zahlreichen andern Verbindungen auch *Hydroxamsäuren*, deren Anwesenheit sich durch ihre violettrote Färbung mit Eisenchlorid verrät und deren Nachweis somit als diagnostisches Mittel zur Erkennung eines Aldoxims verwandt werden kann, da Ketoxime keine Hydroxamsäuren liefern können:

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5\cdot CH:NOH} \longrightarrow \underset{\text{Phenylisonitromethan}}{C_6H_5\cdot CH:NOOH} \text{ und } \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{array}{l}OH\\ NOH\end{array}\right.}$$

---

[1]) Nietzki und Kehrmann, B. 20, 615 (1887). [2]) Ponzio, C. 1906, I, 1700.
[3]) Michaelis u. Kotelmann, A. 350, 294 (1907). [4]) Konowalow, B. 28, 1851 (1895).
[5]) Bamberger u. Seligman, B 35, 3884 (1902). [6]) Baeyer, A. 127, 209 (1863).
[7]) Bamberger und Storch, B. 26, 477 und 485 (1893); B. 27, 915 (1894).

Man erhitzt z. B. Benzaldoxim mit genau neutraler Sulfomonopersäure 20—25 Minuten erst auf dem Wasserbade und dann auf dem Drahtnetze, und erhält neben Benzoësäure, Dibenzenylazoxim u. a., 20 % *Phenylisonitromethan* und 10 % *Benzhydroxamsäure* [1]) (vgl. Gr. XVII, 1).

Die aliphatischen Aldoxime geben die beiden wichtigeren Oxydationsprodukte nur in geringerer Menge, die *Hydroxamsäure* in etwas größerer. Nachgewiesen an Acetaldoxim, Propion-, Valer-, Isobutyraldoxim [2]).

XXI. Hydrazine → Kohlenwasserstoffe.

Aromatische Hydrazine lassen sich durch verschiedene Mittel zu Kohlenwasserstoffen oxydieren. Phenylhydrazin wird in saurer Lösung durch **Quecksilberoxyd** hauptsächlich zu Diazoniumsalz (vgl. XXII), in alkalischer Lösung hauptsächlich zu *Benzol* oxydiert [3]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \xrightarrow{HgO} C_6H_5 \cdot N_2OH.$$
$$C_6H_5 \cdot N_2OH + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = 2\, C_6H_6 + H_2O + 2\, N_2.$$

Läßt man zu einer wäßrigen Suspension eines Phenylhydrazins beim Kochen so lange 10 %ige **Kupfersulfatlösung** zutropfen, bis bleibende Blaufärbung entsteht, so erhält man reichliche Mengen des betreffenden Kohlenwasserstoffs [4]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2\, CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + Cu_2O + N_2 + 2\, H_2\, SO_4.$$

Wasserstoffsuperoxyd liefert die Kohlenwasserstoffe neben wenig Diazobenzolimid [5]).

Die halogenwasserstoffsauren Salze des Phenylhydrazins werden durch Kupfersulfat mit guter Ausbeute zu *Halogenbenzolen* oxydiert, ebenso die freien Hydrazine durch **Halogene** [6]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + 4\, CuSO_4 + 2\, H_2O = C_6H_5Cl + 2\, Cu_2O + 4\, H_2SO_4 + N_2.$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 4\, J = C_6H_5J + N_2 + 3\, HJ.$$

Sehr glatt geht Phenylhydrazin auch durch **Nitrobenzol** in Benzol über, wenn man 3 Mol. davon mit einem Mol. des Hydrazins erhitzt [7]).

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\, C_6H_5 \cdot N_2H_3 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 3\, C_6H_6 + 2\, H_2O + 6\, N.$$

Aliphatische und alizyklische Hydrazine geben in alkalischer Lösung mit **Ferrizyankalium** Kohlenwasserstoffe. Hexylhydrazin liefert 12 % *Hexan*, ähnlich Heptyl- und Oktylhydrazin → *Heptan* und *Oktan*. Methylzyklohexylhydrazin $C_6H_{10} \cdot \overset{(1)}{(CH_3)} \cdot (\overset{(3)}{NH} \cdot NH_2)$ liefert *Methylzyklohexan*, l-Menthylhydrazin 44 % *Menthan;* in salzsaurer Lösung entsteht dagegen durch Kupfersulfat nach Gattermann *Menthylchlorid* neben *Menthen* [8]).

---

[1]) Bamberger, B. 33, 1781 (1900); 36, 710 (1903).
[2]) Bamberger und Scheutz, B. 34, 2023 (1901).
[3]) Hantzsch und Vock, B. 36, 2067 (1903).
[4]) Haller, B. 18, 92 (1885); Zincke, B. 18, 786 Anm. (1885).
[5]) Wurster, B. 20, 2633 (1887).
[6]) Gattermann und Hölzle, B. 25, 1074 (1892).
[7]) Walther, J. pr. 53, 442 (1896).
[8]) Kishner, C. 1900, I, 957.

XXII. NH·NH ⟶ N:N.

1. Aromatische Hydrazoverbindungen, Oxydation von Arylhydrazinen zu Diazoniumsalzen.
2. Fettaromatische und fette Hydrazoverbindungen (S. 115).
3. Hydrazogruppen in ringförmigen Verbindungen (S. 116).

1. Aromatische Hydrazoverbindungen.

Die aromatischen Hydrazokörper gehen leicht durch die üblichen, auch schon durch schwache, Oxydationsmittel in Azokörper über. Man leitet z. B. in eine alkoholische Lösung des Hydrazobenzols, die man aus Nitrobenzol durch Zinkstaub und Natronlauge gewinnen kann, **salpetrige Säure** ein, wobei glatt *Azobenzol* entsteht [1]). Hydrazobenzol, wie alle Substitutionsprodukte werden ferner schon leicht durch den **Luftsauerstoff** oder die **Halogene** zu Azokörpern oxydiert. Ferner beim Erhitzen in heißer alkoholischer Lösung durch **Quecksilberoxyd** [2]). **Quecksilberacetamid** bewirkt gleichfalls die Oxydation [3]):

$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 + Hg(NH \cdot COCH_3)_2 = C_6H_6N : NC_6H_5 + Hg + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Erhitzt man Hydrazokörper über den Schmelzpunkt, so findet Spaltung in *Anilin* und gleichzeitige Bildung von *Azobenzolen* statt [4]):

$$2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Auch bei Substitutionsprodukten ist der gleiche Vorgang beobachtet worden. Acetylhydrazobenzol liefert *Azobenzol* und *Acetanilid* [5]), Dinitrohydrazobenzol ⟶ *Dinitroazobenzol* und *Nitroanilin* [6]). Sehr leicht tritt die Reaktion auch ein bei 6—8stündigem Erhitzen in absolutem Alkohol auf 120—130°, doch ist die Umsetzung keine glatte [7]). Hexabromhydrazobenzol haben v. Pechmann und Nold [8]) durch Lösen in Eisessig und kurzes Erwärmen mit **Kaliumbichromat** leicht in *Hexabromazobenzol* überführen können. Hexa- und Pentanitrohydrazobenzol ist außer durch nitrose Gase in Eisessiglösung auch durch Kochen mit **Bleisuperoxyd** in Acetonlösung zur entsprechenden Azoverbindung zu oxydieren [9]).

Die beiden isomeren Benzoldishydrazodihydroterephtalsäureester sind in Eisessiglösung durch **Kupferacetat** zu den Benzoldisazodihydroestern oxydierbar, ohne daß die beiden Wasserstoffatome des hydrierten Benzolkerns mit herausgenommen werden, was erst durch die Einwirkung von Brom geschieht [10]).

Heterozyklische Hydrazokörper, wie α-Hydrazochinolin, können ebenfalls in essigsaurer Lösung durch salpetrige Säure oxydiert werden. *(Azochinolin)* [11]).

Im Anschluß an diese Reaktion ist anzuführen, daß auch Phenylhydrazine selbst in saurer Lösung zu *Diazoniumsalzen* oxydiert werden können. (Vgl.

[1]) Alexejew, Z. 1867, 34 Anm. [2]) E. Fischer, A. 190, 132 (1877).
[3]) Forster, Soc. 73, 793 (1893). [4]) A. W. Hofmann, J. 1863, 425.
[5]) Stern, B. 17, 378 (1884). [6]) Julie Lermontoff, B. 5, 231 (1872).
[7]) Biehringer und Busch, B. 36, 339 (1903).
[8]) v. Pechmann und Nold, B. 31, 564 (1898).
[9]) Grandmougin und Leemann, B. 41, 1297 und 1307 (1908).
[10]) Baeyer und Brüning, B. 24, 2693 (1891).
[11]) Marckwald und Meyer, B. 33, 1885 (1900).

Gr. XXI.) Gießt man eine kalte wäßrige saure Lösung von Phenylhydrazinsulfat zu überschüssigem **gelben Quecksilberoxyd,** so scheidet sich etwas Diazobenzolimid ab. und im Filtrat sind reichliche Mengen von *Diazoniumsulfat* vorhanden [1]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H.$$

2. Fettaromatische und fette Hydrazoverbindungen.

Auch die fettaromatischen Hydrazokörper sind durch eine ganze Reihe verschiedener Oxydationsmittel zu Azoverbindungen oxydierbar. Die Umwandlung des β-Methylphenylhydrazins in das *Methanazobenzol* erfolgt in ätherischer Lösung glatt durch **Quecksilberoxyd,** ebenso die der Äthylverbindung [2]). Zur Oxydation des Triphenylmethanhydrazobenzols zum *Triphenylmethanazobenzol* übergießt man ersteres mit wenig Äther und versetzt es mit **Amylnitrit und** einigen Tropfen **Acetylchlorid.** Der gelbe Azokörper scheidet sich aus [3]).

Die Derivate der *Benzolazokarbonsäure* erhält man aus den entsprechenden Hydrazokörpern durch Oxydation mit **Permanganat** in neutraler oder essigsaurer Lösung. Das fein verteilte Phenylsemikarbazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ versetzt man mit Magnesiumsulfat und mit kalt gesättigter Permanganatlösung, bis diese nicht mehr verbraucht wird. Löst man dann Magnesiumoxyd und Braunstein durch schweflige Säure, so bleibt das *Phenylazokarbonamid* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ zurück [4]). Der Phenylhydrazin-β-karbonester wird in Eisessig gelöst durch die berechnete Menge Permanganat zum *Phenylazokarbonester* oxydiert [5]).

Die Gruppe der Phenylhydrazoaldoxime läßt sich zu der entsprechenden Gruppe von Azokörpern oxydieren durch Hinzufügen von **Eisenchlorid** zur verdünnten salzsauren Lösung der Hydrazoverbindung, wobei nach kurzer Zeit Abscheidung des *Azoxims* erfolgt. Phenylhydrazoacetaldoxim geht so in *Phenylazoacetaldoxim* über [6]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:NOH) \cdot CH_3.$$

Um zu einem einfachen aliphatischen Azokohlenwasserstoff zu gelangen, hat man versucht, Äthanhydrazoäthan mit rotem Quecksilberoxyd zu oxydieren, analog den obigen fettaromatischen Verbindungen; es ist aber nicht sicher, ob ein Azokörper entsteht, vielmehr spielt sich in der Hauptsache folgende Reaktion ab [7]):

$$C_2H_5NH \cdot NHC_2H_5 + HgO = (C_2H_5)_2Hg + N_2 + H_2O.$$

Verbindungen, die die Hydrazogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, Hydraziverbindungen genannt, lassen sich in entsprechende Azokörper überführen. Benzil oder Diacetyl gibt mit Hydrazin Hydrazibenzil bzw. Hydrazidiacetyl.

Behandelt man Hydrazibenzil $C_6H_5 \cdot C\left\langle\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}\right. \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder Bishydrazi-

[1]) E. Fischer, A. 190, 99 (1878).
[2]) E. Fischer und Ehrhardt, A. 199, 325 (1879); Tafel, B. 18, 1742 (1885).
[3]) Gomberg, B. 30, 2045 (1897).
[4]) Thiele, B. 28, 2599 (1895).
[5]) Widman, B. 28, 1927 (1895).
[6]) Bamberger und Frei, B. 35, 1087 (1902).
[7]) Harries, B. 27, 2281 (1894).

benzil $C_6H_5 \cdot C\langle{NH \atop NH}\rangle \cdot C\langle{NH \atop NH}\rangle \cdot C_6H_5$ in kalter Benzollösung mit **Quecksilberoxyd**, so entsteht quantitativ das rote *Azibenzil* bzw. *Disazibenzil*, $C_6H_5 \cdot C(N_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(N_2) \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5$, welch letzteres rasch in Stickstoff und Tolan zerfällt [1]. Analog verhält sich der Hydrazipropionsäureester, der nach derselben Methode in *α-Azopropionester* übergeht [2].

$$CH_3 \cdot C\langle{NH \atop NH}\rangle \cdot COOR \longrightarrow CH_3 \cdot C\langle{N \atop N}\rangle \cdot COOR$$

Hydrazodikarbonamid und Hydrazodikarbonsäureäthylester sind beide zu den zugehörigen Azoverbindungen oxydierbar, ersteres in viel siedendem Wasser suspendiert durch **Bichromat und Schwefelsäure**, unter Bildung des orangeroten *Azodikarbonamids* [3] $NH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, letzterer, unter Abkühlung in konzentrierter **Salpetersäure** gelöst, durch **rote rauchende Säure** zum *Azodikarbonsäureäthylester* [4].

Beim Hydrazoisobuttersäurenitril $(CH_3)_2 \cdot C(CN) \cdot NH \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$ erfolgt der Übergang schon in der angesäuerten alkoholischen Lösung durch **Bromwasser** zum *Azoisobuttersäurenitril* [5].

3. Oxydation von Hydrazogruppen in ringförmigen Verbindungen.

Die Oxydation ringförmig gebundener Hydrazogruppen gelingt bei gewissen Körperklassen, wie den N-Dihydrotetrazinen, ganz außerordentlich leicht. Das N-Dihydrotetrazin selbst geht durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie **Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure,** in *Tetrazin* über. Schüttelt man seine Lösung in Äther mit **Luft,** so färbt sich dieser durch das gebildete Tetrazin violettrot.

$$CH\langle{N - N \atop NH \cdot NH}\rangle CH \longrightarrow CH\langle{N \cdot N \atop N : N}\rangle CH$$

Ebenso geht die Bisdiazoessigsäure in die violettrote *Tetrazinkarbonsäure* über, wenn sie in Gegenwart von Essigsäure durch **Nitrit** oxydiert wird [6]:

$$COOH \cdot C\langle{N - N \atop NH \cdot NH}\rangle C \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot C\langle{N \cdot N \atop N : N}\rangle C \cdot COOH$$

Auch das analog gebaute Diphenyldihydrotetrazin unterliegt gleich leichter Oxydation; es verliert schon beim Schmelzen Wasserstoff, noch leichter in salzsaurer Lösung durch **Eisenchlorid** oder **Chlorwasser** und geht in das blaustichig-rote *Diphenyltetrazin* über [7].

Bei den Dihydrocinnolinen erfolgt die Herausnahme des Wasserstoffs beim mehrstündigen Kochen der Benzollösung mit frisch bereitetem **Quecksilberoxyd** [8].

$$C_6H_4\langle{CH : CH \atop NH \cdot NH}\rangle \longrightarrow C_6H_4\langle{CH : CH \atop N : N}\rangle$$

Dihydrocinnolin — Cinnolin

[1]) Curtius u. Thun, J. pr. 44, 161 (1891). [2]) Curtius u. Lang, J. pr. 44, 544 (1891).
[3]) Thiele, A. 271, 127 (1892). [4]) Curtius u. Heidenreich, J. pr. 52, 460 (1895).
[5]) Thiele und Heuser, A. 290, 30 (1896).
[6]) Curtius, Darapsky und Müller, B. 40, 836 (1907).
[7]) Pinner, B. 26, 2133 (1893). [8]) Busch und Rast, B. 30, 524 (1897).

In der Gruppe der hydrierten Pyridazine gelingt die Oxydation durch Behandeln der Eisessiglösung mit **Chromsäure,** bis die rote Farbe permanent wird. Man gelangt z. B. vom Triphenyldihydropyridazin (I) zum *Triphenylpyridazin* (II) [1]):

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH:C(C_6H_5)\cdot NH \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix} \longrightarrow \text{II}\quad \begin{matrix} CH:C(C_6H_5)\cdot N \\ | \qquad\qquad \| \\ C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$$

Hierher gerechnet mag auch noch werden der Übergang des Indanthrens zum *Anthrachinonazin,* der in konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch **Salpeter-** oder **Chromsäure** erfolgt:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$$

$$\longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle\!\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4,$$

wobei das tiefblaue Indanthren in das gelbgrüne Azin übergeht [2]).

XXIII. Oxydation von Schwefelverbindungen.

1. Oxydation von Sulfhydraten (Merkaptanen) zu Disulfiden, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

2. Herausoxydation des Schwefels aus Merkaptanen R · SH → R · H. (S. 118.)

3. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden, Sulfoxyden zu Sulfonen. (S. 119.)

4. Oxydation von Disulfiden und Disulfoxyden zu Sulfonsäuren. Aufspaltung ringförmiger Sulfide zu Sulfonsäuren. (S. 120.)

5. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren. (S. 121.)

1. Oxydation von Merkaptanen zu Disulfiden, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

Aliphatische, wie aromatische Merkaptane verfallen ganz außerordentlich leicht der Oxydation, schon durch den **Luftsauerstoff,** so daß z. B. Thiophenol in alkalischer Lösung mit einem Luftstrom behandelt in das *Diphenyldisulfid* übergeht [3]). Sehr glatt vollzieht sich der Übergang mit der berechneten Menge **Jod in Jodkalium,** wobei sich das Disulfid abscheidet [4]). Bei der Darstellung der Thiophenole nach Leuckart erhält man daher beim Verseifen der Xanthogensäureverbindung mit Alkalien zuweilen direkt Disulfide, so bilden sich z. B. aus gewissen Sulfonaphtalinxanthogenaten *Naphtalinsulfosäuredisulfide* [5]).

Die Thiofettsäuren, wie Thiomilchsäure $CH_3 \cdot CHSH \cdot COOH$, Thiooxyisobuttersäure, Thioglykolsäure usw., werden entweder auch in alkalischer Lösung durch Jod oder durch Einleiten von Luft in eine mit etwas **Eisen-**

[1]) Smith, A. 289, 316 (1901). [2]) Scholl u. Berblinger, B. 36, 3435 (1903).
[3]) Hübner und Alsberg, A. 156, 330 (1870).
[4]) Kekulé u. Linnemann, A. 123, 279 (1862). [5]) Leuckart, J. pr. 41, 219 (1890).

chlorid versetzte Lösung [1]) oder beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßrigem **Kupfersulfat** [2]) zu *Dithiosäuren* oxydiert, z. B.:

$$2\,CH_2SH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Thioglykolsäure — Dithioessigsäure

Cysteïn geht so nach der Methode von Claesson in *Cystin* über [3]):

$$CH_2SH \cdot CHNH_2 \cdot COOH \rightarrow (-S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_2.$$

Die Sulfhydrate heterozyklischer Verbindungen gehen durch Jod in Disulfide über. α-α-Lutidylmerkaptan $C_5H_2(CH_3)_2N \cdot SH$ gibt so das Disulfid, ebenso mit **Wasserstoffsuperoxyd** in neutraler Lösung, während in alkalischer Lösung mit diesem Mittel die *Sulfosäure* entsteht. Lutidylmerkaptan gibt auch mit **Salpetersäure** fast nur das Disulfid, während α-Pyridylmerkaptan $C_5H_4N \cdot SH$ beim Erwärmen damit *Pyridinsulfosäure* $C_5H_4N \cdot SO_3H$ entstehen läßt [4]).

Die Thiopyrazolone werden durch Jod in Karbonatlösung so leicht zu Disulfiden oxydiert, daß sie sich damit titrieren lassen [5]).

Leitet man trockne **Luft** oder **trocknen Sauerstoff** bei 100—120° über das getrocknete Natriumsalz eines Merkaptans, so erhält man Salze der *Sulfinsäuren* [6]) $C_2H_5 \cdot SNa \rightarrow C_2H_5 \cdot SO_2Na$.

Oxydiert man die Sulfhydrate direkt mit nicht zu schwacher **Salpetersäure,** so gehen sie in *Sulfonsäuren* über, besonders in der Fettreihe [7]), in der aromatischen Reihe oft unter Bildung von Nebenprodukten (Disulfiden, Thiosulfonsäureestern). Sehr bequem kann man aber die Disulfide durch 50%ige Salpetersäure zu *Sulfonsäuren* oxydieren [8]), oder durch 4 Mol. **Permanganat** [9]).

Auch Thioalkohole oder Thiosäuren gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure in die entsprechenden Sulfonsäuren über, so das Thioglykol in *Isäthionsäure* [10])

$$CH_2SH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2(SO_3H) \cdot CH_2OH$$

und die α-Thiomilchsäure in die α-Sulfopropionsäure [11]) $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH$.

2. Herausoxydation des Schwefels aus Merkaptanen.
R · SH → R · H.

Verbindungen, in denen die Atomgruppierung $SH \cdot C\langle^{N}_{N}$ vorkommt, lassen sich sehr leicht entschwefeln; die bei der Oxydation solcher Körper mit **Salpetersäure** entstehenden Sulfonsäuren zerfallen sofort unter Abspaltung von Schwefelsäure:

$$C \cdot SH \rightarrow C \cdot SO_3H \rightarrow CH + SO_4H_2.$$

Es gehören hierher die Merkaptane der Glyoxaline, Triazole, Tetrazole und gewisser Xanthinkörper die mit Hülfe von Schwefelverbindungen aufgebaut

[1]) Claesson, B. 14, 410 (1881). [2]) Lovén, J. pr. 29, 376 (1881); J. pr. 33, 110 (1886).
[3]) Erlenmeyer, B. 36, 2720 (1903). [4]) Marckwald, B. 33, 1556 (1900).
[5]) Michaelis, A. 361, 255 (1908). [6]) Claesson, J. pr. 15, 199 (1877).
[7]) Grabowsky, A. 175, 344 (1875). [8]) Franchimont u. Klobbie, R. 5, 275 (1886).
[9]) Autenrieth, A. 259, 363 (1890). [10]) Carius, A. 124, 260 (1862.)
[11]) Schacht, A. 129, 3 (1864).

werden; die Allgemeingültigkeit der Reaktion ist durch zahlreiche Beispiele erwiesen.

Man erhitzt z. B. Imidazolylmerkaptan mit mäßig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, dampft nach einigen Stunden die Flüssigkeit ein und erhält direkt das Nitrat des *Imidazols*[1]:

$$\begin{matrix} CH-NH \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{matrix} \!\!\!>\! C\cdot SH \rightarrow \begin{matrix} CH-NH \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{matrix} \!\!\!>\! CH$$

Beim α-β-Diphenylglyoxalinsulfhydrat $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-NH \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5\cdot C-N \end{matrix} \!\!>\! C\cdot SH$ konnte indessen weder durch Salpetersäure noch durch Bichromat und Schwefelsäure die Oxydation zum Imidazol bewirkt werden. Jod bez. Permanganat liefert das Disulfid und die Sulfonsäure[2].

Naphtriazolylmerkaptan (I) geht durch Salpetersäure in das *Naphtriazol* (II)[3] und das Merkaptotetrazol (III) in *Tetrazol* (IV) über, das durch Fällen mit Silbernitrat als Silbersalz erhalten werden kann[4].

I (Naphthalinring) N N, SH · C = N → II (Naphthalinring) N N; HC = N

$$III \begin{matrix} N-N \\ \| \\ N-NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot SH \longrightarrow IV \begin{matrix} N-N \\ \| \\ N-NH \end{matrix} \!\!>\! CH$$

Permanganat liefert bei dem letztgenannten Merkaptotetrazol die zugehörige Sulfosäure.

Die die gleiche Atomgruppierung zeigenden Thioxanthine, wie das Thiokaffeïn gehen durch Oxydation in alkalischer, wie saurer Lösung in *Xanthine* über, z. B. beim Erwärmen in stark salzsaurer Lösung mit **Natriumnitrit**[5], oder in Sodalösung durch 30%iges **Wasserstoffsuperoxyd**[6].

3. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden, Sulfoxyden zu Sulfonen.

Alkylsulfide (ebenso wie aromatische Sulfide) werden durch **Salpetersäure** (1,2—1,3) in *Sulfoxyde* $(Alk)_2SO$ übergeführt; erhitzt man das Sulfid oder Sulfoxyd mit **rauchender Salpetersäure** im Rohr auf 100°, so erhält man nach Zusatz von Wasser und Verdampfen der Säure das kristallisierte *Sulfon*[7]. Höhere Sulfoxyde entstehen erst durch konzentrierte Salpetersäure und müssen durch **Permanganat** zu den Sulfonen oxydiert werden, z. B. das Diisobutylsulfid. Im Rohr entstehen durch rauchende Salpetersäure in solchen Fällen *Sulfonsäuren*, so gibt Isoamylsulfoxyd *Isopentansulfosäure*[8]. Auch **Wasserstoffsuperoxyd** (30%ig) bildet leicht Sulfoxyde, aber keine Sulfone[9].

---

[1] Wohl und Marckwald, B. 22, 575 und 1359 (1889); Marckwald und Ellinger, B. 25, 2361 (1892); Gabriel und Pinkus, B. 26, 2203 (1893).
[2] Anschütz, A. 284, 8 (1895). [3] Marckwald u. E. Meyer, B. 33, 1891 (1900).
[4] Freund u. Paradies, B. 34, 3118 (1901). [5] E. Fischer, B. 32, 487 Anm. (1899).
[6] Böhringer u. Söhne, D.R.P. 143725 (1903). [7] Saytzew, A. 144, 153 (1867).
[8] Beckmann, J. pr. 17, 446, 468 u. 473 (1878).
[9] Hinsberg, B. 41, 2838 (1908); Gazdar und Smiles, Soc. 93, 1833 (1908).

Bei Sulfiden mit mehreren Schwefelatomen erfolgt die Oxydation zum Sulfoxyd auch immer am besten durch rauchende Salpetersäure, die Oxydation zum Sulfon dann durch Permanganat, ev. direkt mit letzterem Mittel in Eisessiglösung, z. B. beim Diäthylendisulfid [1])

$$\begin{matrix} CH_2 - S - CH_2 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ CH_2 - S - CH_2 \end{matrix}$$

Darstellung von Sulfonal. Acetonäthylmerkaptol $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ geht in das Sulfon $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ *(Sulfonal)* über, wenn man es mit einer 5%igen Lösung von Permanganat behandelt und von Zeit zu Zeit einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzufügt. Man filtriert heiß und verdunstet das Filtrat [2]).

Orthothioameisensäurephenylester (I) (und seine Homologen) läßt sich durch ein Gemisch von gleichen Teilen 5%iger Permanganatlösung und 2%iger Schwefelsäure in der Kälte zu einem *Disulfonsulfid* (II) oxydieren, in alkalischer Lösuug durch Permanganat dagegen zum *Trisulfon* (III) [3]).

$$\text{I } CH(SC_6H_5)_3 \rightarrow \text{II } CH\begin{matrix} \diagup SC_6H_5 \\ \diagdown (SO_2C_6H_5)_2 \end{matrix} \rightarrow \text{III } CH(SO_2C_6H_5)_3$$

Die Oxydation des ringförmigen Thioxanthons $C_6H_4\begin{matrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}C_6H_4$ zum *Benzophenonsulfon* $C_6H_4\begin{matrix} \diagup SO_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}C_6H_4$ erfolgt glatt durch **Chromsäure in Eisessig** oder in 50 %iger Schwefelsäure [4]).

Aromatische Sulfoxyde, wie z. B. das Thionylanisol $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2SO$ lassen sich in warmer Eisessiglösung durch Permanganat leicht zu Sulfonen oxydieren, z. B. zum *Dianisylsulfon*; man filtriert heiß und fällt das Sulfon durch Wasser [5]).

4. Oxydation von Disulfiden und Disulfoxyden zu Sulfonsäuren. Aufspaltung ringförmiger Sulfide zu Sulfonsäuren.

Daß Merkaptane bei durchgreifender Oxydation Sulfonsäuren liefern können, ist schon in 1. auseinandergesetzt. Bei der Oxydation mit kalter **Salpetersäure** (1,3) entstehen intermediär öfter sogenannte *Disulfoxyde*, offenbar durch weitere Oxydation der intermediär gebildeten Disulfide, aber wegen nebenherlaufender anderweitiger Veränderung nur in geringer Menge. Diese Disulfoxyde, die früher als *Thiosulfonsäureester* (oder Sulfonsulfide) aufgefaßt wurden, bilden sich aus den reinen Disulfiden, besonders der aliphatischen Reihe, beim Erwärmen mit Salpetersäure (1,2), die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist [6]), leicht auch durch 30 %iges **Wasserstoffsuperoxyd** [7])

$$CH_3 \cdot S \cdot S \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_3 \text{ oder } CH_3 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_3.$$

Diese Verbindungen entstehen auch aus den Sulfinsäuren neben Sulfosäuren beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120—130° [8])

$$3\, C_6H_5 \cdot SO_2H = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O.$$

[1]) Crafts, A. 125, 124 (1863); Otto, J. pr. 36, 448 (1887).
[2]) Baumann, B. 19, 2808 (1886). [3]) Laves, B. 25, 347 (1892).
[4]) Gräbe u. Schultess, A. 263, 10 (1891). [5]) Michaelis u. Loth, B. 27, 2542 (1894).
[6]) Lukaschewicz, Z. 1868, 641. [7]) Hinsberg, B. 41, 3838 (1908).
[8]) Otto, A. 145, 317 (1868); Otto und Pauly, B. 9, 1639 (1876).

Oxydiert man die Disulfoxyde oder besser die Disulfide mit mäßig starker Salpetersäure oder mit Permanganat weiter, so entstehen *Sulfonsäuren*[1]).

Diese besonders leicht in der Naphtalinreihe entstehenden Disulfide eignen sich zur Gewinnung sonst zuweilen schwer zugänglicher *Polysulfonsäuren*. Man verwandelt die Amidonaphtalinsulfosäuren nach Leuckart in Disulfidsulfonsäuren (s. o. Gr. XXIII, 1) und oxydiert diese mit **Permanganat.** Man erhält so z. B. *1,2-* oder *1,4-Naphtalindisulfosäuren*, auch Tri- und Tetrasulfonsäuren sind so darstellbar[2]).

Um ringförmige Sulfide zu Sulfosäuren aufzuspalten, müssen verhältnismäßig starke Oxydationsmittel angewandt werden. Pseudothiohydantoin läßt sich mit guter Ausbeute zur *Karbamidsulfonessigsäure* oxydieren, wenn man es in verdünnter Salzsäure (1,08) vorsichtig mit **Kaliumchlorat** behandelt[3]).

$$\begin{array}{l} CO \cdot NH \\ | \\ CH_2 \cdot S \end{array} \!\!> C:NH \longrightarrow \begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3H \end{array}$$

Ebenso wird der Diphenyläthylen-ψ-thioharnstoff zur *Diphenyltaurokarbaminsäure* aufgespalten[4])

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ CH_2 \cdot S \end{array} \!\!> C:NC_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3H \end{array}$$

und in gleicher Weise der n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff[5]).

Der nicht substituierte Äthylen-ψ-thioharnstoff ist schon durch **Brom** zur *Taurokarbaminsäure* oxydierbar[6]), die entsprechende Benzylenverbindung indessen nicht[7]).

5. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren.

Zur Gewinnung der *Sulfonsäuren* und *Polysulfonsäuren* eignen sich besonders die nach Gattermann[8]) leicht zugänglichen Sulfinsäuren. Diese werden in alkalischer Lösung glatt durch **Permanganat** oxydiert. Man filtriert vom Braunstein ab und dampft bis zur Kristallisation des sulfosauren Salzes ein. Man kann auf diese Weise auch viele Polysulfonsäuren gewinnen, die nicht durch direkte Sulfurierung zugänglich sind, besonders in der Naphtalinreihe. So z. B. die *Naphtalindisulfosäure* aus der Naphtionsäure bzw. 1,4-Sulfinsulfonsäure; die 1-Sulfin-2-sulfonsäure und die 8-Sulfin-1,4-Disulfosäure geben *Naphtalin-1,2-Disulfosäure* und *1,4,8-Trisulfosäure*[9]). Übrigens gehen die Sulfinsäuren schon bei längerem Liegen an der Luft in *Sulfosäuren* über[10]). Sulfinsäureester gehen in essigsaurer Lösung durch Permanganat leicht und glatt in *Sulfonsäureester* über[11]).

---

1) Autenrieth, A. 259, 363 (1890).
2) Armstrong und Wynne, P. Ch. S. 1893, 166; B. 27, Ref. 80; Bayer u. Co., 26, Ref. 955; D.R.P. 70296 (1892).
3) Andreasch, B. 13, 1423 (1880).
4) Andreasch, M. 4, 131 (1883).
5) Prager, B. 22, 2993 (1889).
6) Gabriel, B. 22, 1142 (1889).
7) Gabriel, B. 28, 1034 (1895).
8) Gattermann, B. 32, 1136 (1899).
9) Gattermann, B. 32, 1153 (1899).
10) Otto und Ostrop, A. 141, 365 (1867) und 142, 92 (1867).
11) Otto und Rössing, B. 19, 1224 (1886).

XXIV. Oxydation von Phosphor-, Arsen-, Antimonverbindungen.

1. Oxydation primärer Phosphine zu Phosphinsäuren, phosphinigen Säuren, Phosphorverbindungen, ebenso der Arsine.

Die Oxydation aliphatischer primärer Phosphine zu Phosphinsäuren gelingt sehr leicht bei der Einwirkung **starker Salpetersäure.** Methylphosphin gibt *Methylphosphinsäure* [1]).

$$CH_3PH_2 \longrightarrow CH_3PO(OH)_2.$$

Isoamylphosphin liefert unter Feuererscheinung *Isoamylphosphinsäure* [2]). Aromatische Phosphine gehen zunächst beim einfachen Zuleiten von **Sauerstoff,** unter Kühlung durch kaltes Wasser, in niedere Oxydationsprodukte über. Phenylphosphin wird zu *phenylphosphiniger Säure*, die ebenso weiter oxydierbar ist (s. u.) [3]).

$$C_6H_5 \cdot PH_2 + O_2 = C_6H_5 \cdot PO_2H_2 + O = C_6H_5 \cdot PO\,(OH)_2.$$

Die primären aromatischen Arsine gehen durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure ebenfalls in Säuren über. Phenylarsin läßt neben anderen Produkten *Phenylarsinsäure* entstehen [4]).

$$C_6H_5AsH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2.$$

Das aliphatische Methylarsin $CH_3 \cdot AsH_2$ liefert mit trocknem Sauerstoff momentan *Methylarsinoxyd* $CH_3 \cdot AsO$, mit feuchtem Sauerstoff langsam und mit Salpetersäure rasch *Methylarsinsäure*, ebenso mit **wäßriger Jodlösung** quantitativ dieselbe Säure [5]).

Die primären aromatischen Phosphine lassen sich nicht direkt zu *Phosphobenzolen* oxydieren, vielmehr entstehen diese Produkte nur durch Behandeln des Phosphins mit Phosphenylchlorid im Wasserstoffstrom [6]).

$$C_6H_5 \cdot PH_2 + PCl_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot P:P \cdot C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Dagegen scheinen sich die aromatischen Arsine an der Luft zu *Arsenobenzolen* zu oxydieren [7]). Behandelt man die Phosphobenzole mit verdünnter

---

[1]) A. W. Hofmann, B. 5, 106 (1872). [2]) Guichard, B. 32, 1575 (1899).
[3]) Michaelis u. Köhler, B. 10, 810 (1877). [4]) Palmer u. Dehn, B. 34, 3599 (1901).
[5]) Palmer und Dehn, B. 34, 3597 (1901); Dehn, Am. 33, 101 (1905).
[6]) Michaelis und Köhler, B. 10, 812 (1877).
[7]) Palmer und Dehn, B. 34, 3599 (1901).

Salpetersäure, so erhält man *arylphosphinige Säuren*; konzentrierte Säure führt sie in *Arylphosphinsäuren* über[1]).

$$C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot PO_2H_2$$
$$C_6H_5 \cdot P : P \cdot C_6H_5 + 2\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot PO(OH)_2.$$

2. Oxydation primärer Chlorphosphine und -arsine zu Oxychloriden und Säuren und der phosphinigen Säuren zu Phosphinsäuren.

Die Oxydation der primären Chlorphosphine $R \cdot PCl_2$ zu *Oxychloriden* $R \cdot POCl_2$ erfolgt immer so, daß man zunächst durch Chloreinwirkung $R \cdot PCl_4$ darstellt und dies mit Schwefeldioxyd, gemäß der Gleichung

$$R \cdot PCl_4 + SO_2 = R \cdot POCl_2 + SOCl_2$$

umsetzt. Die Produkte sind durch fraktionierte Destillation trennbar. Phosphenylchlorid liefert so z. B. *Phosphenyloxychlorid*[2]).

Phenylarsenoxychlorid kann in dieser Weise nicht dargestellt werden, sondern wird durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd gewonnen[3]).

Kocht man die Oxychloride längere Zeit mit Wasser, oder ebenso die direkt erhaltenen Tetrachloride, so erhält man beim Erkalten bzw. Eindampfen die *Phosphinsäuren* oder Arsinsäuren kristallinisch[4]). Die *Arsinsäuren* gewinnt man gut durch Oxydation der Chlorarsine in wäßriger Suspension durch **Chlor** bis zum Verschwinden der öligen Tropfen des Chlorarsins. Beim Eindampfen kristallisiert die *Arsinsäure* z. B. $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ aus[5]).

Auch die *Phenylstibinsäure* $C_6H_5SbO(OH)_2$ gewinnt man so, indem man das Phenylchlorstibin $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ in das Tetrachlorid überführt und dies durch verdünnte Natronlauge zerlegt[6]).

Bequemer und reiner gewinnt man die *Arsinsäuren* durch Oxydation der Arylchlorarsine **in Eisessig durch Wasserstoffsuperoxyd,** wobei immer chlorfreie Säuren entstehen[7]).

Um Dimethylanilinarsenoxyd in die Säure überzuführen, kann man es mit **Quecksilberoxyd** behandeln[8]), sehr leicht dagegen und quantitativ gewinnt man die *Dimethylaminophenylarsinsäure (Dimethylatoxyl)* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ durch Behandeln des Oxyds mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in natronalkalischer Lösung. Nachdem alles in Lösung gegangen, fällt man die Säure durch Essigsäure[9]).

Die aliphatischen Chlorverbindungen verhalten sich in vielen Stücken genau so bei der Oxydation wie die aromatischen. Methylphosphorchlorür liefert, mit **Chlor und** dann mit **Wasser** behandelt, die *Äthylphosphinsäure*[10]). Die gechlorten Arsine oder Arsinoxyde der aliphatischen Reihe lassen sich durch **Silberoxyd** oder **Quecksilberoxyd** zu *Alkylarsinsäuren* oxydieren[11]).

Die arylphosphinigen Säuren werden leicht durch Oxydationsmittel zu

---

[1]) Michaelis und Köhler, B. 10, 813 (1877).
[2]) Michaelis u. Kammerer, B. 8, 1306 (1875). [3]) Michaelis, B. 10, 623 (1877).
[4]) Michaelis und La Coste, A. 201, 203 (1880); Weller, B. 20, 1721 (1887); Michaelis, A. 293, 251 (1896). [5]) Michaelis und Lösner, B. 27, 265 (1894).
[6]) Hasenbäumer, B. 31, 2913 (1898). [7]) Michaelis, A. 320, 277 und 299 (1902).
[8]) Michaelis und Bruder, A. 320, 295 (1902).
[9]) Michaelis, B. 41, 1514 (1908); D.R.P. 200065 (1908).
[10]) Michaelis, B. 13, 2174 (1880). [11]) Baeyer, A. 107, 263 (1858).

Arylphosphinsäuren oxydiert, am einfachsten durch Erwärmen in einem **Luftstrom**[1]. Bei der dimethylamidophenylphosphinigen Säure gelingt aber die Oxydation nicht in der gewöhnlichen Art; man behandelt daher eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes der Säure mit der berechneten Menge **Quecksilberchlorid**, erhitzt eine Zeit lang und fällt im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von dem Sulfid hinterläßt beim Eindunsten die allmählich erstarrende *Dimethylaminophenylphosphinsäure*[2])

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown PO(OH)_2 \end{matrix}.$$

Gleichzeitiger Oxydation und Reduktion unterliegen die alkyl- wie arylphosphinigen Säuren beim Erhitzen für sich, indem sie neben primären Phosphinen (vgl. Reduktionsmethoden Gr. XXIII) *Phosphinsäuren* liefern[3]):

$$3\,C_6H_5 \cdot PO_2H_2 = C_6H_5 \cdot PH_2 + 2\,C_6H_5PO(OH)_2.$$

3. Oxydation sekundärer Phosphine und Arsine zu Phosphin- und Arsinsäuren.

Die Oxydation sekundärer aliphatischer wie aromatischer Phosphine zu Phosphinsäuren erfolgt sehr leicht durch **Salpetersäure**[4]) oder schon an der **Luft**; die der aromatischen wird so aber nur schwer vollständig und kann durch **Quecksilberoxyd** oder Salpetersäure zu Ende geführt werden[5]). Wie bei den primären Phosphinen gelingt hier der Zusammenschluß zweier Moleküle zu einem *Tetraphenyldiphosphin* auch nicht durch direkte Oxydation. Diese durch Einwirkung von Diphenylphosphorchlorür auf Diphenylphosphin entstehende Verbindung $(C_6H_5)_2P \cdot P(C_6H_5)_2$ kann ebenfalls durch Salpetersäure leicht zu *Diphenylphosphinsäure* $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ oxydiert werden[6]).

Die diphenylphosphinige Säure zeigt beim Erhitzen genau dieselbe eigentümliche Spaltung in Phosphin und *Phosphinsäure* wie die Monophenylverbindung. Wenn man Diphenylphosphorchlorür mit Wasser oder Natronlauge zersetzt und erwärmt, so geht die Reaktion nach der Gleichung vor sich[7]):

$$2\,(C_6H_5)_2P \cdot OH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO \cdot OH.$$

Die sekundären Arsine der aliphatischen Reihe zeigen eine ungemein starke Verwandtschaft zum Sauerstoff. Dimethylarsin $(CH_3)_2AsH$ wird von Sauerstoff unter Feuererscheinung oxydiert. Unter den Produkten gemäßigter Einwirkung findet sich *Kakodyl* $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$, *Kakodyloxyd* $(CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2$ und *Kakodylsäure* $(CH_3)_2AsO \cdot OH$, welch letztere auch durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie **Chromsäure, Ferrizyankalium** usw. immer entsteht[8]).

Das aromatische Diphenylarsin $(C_6H_5)_2AsH$ wird an der Luft fast augen-

[1]) Michaelis, A. 293, 207 (1896).
[2]) Michaelis und Schenk, B. 21, 1500 (1888); A. 260, 20 (1890).
[3]) Michaelis und Köhler, B. 10, 807 (1877); Guichard, B. 32, 1575 (1899).
[4]) Hofmann, B. 5, 109 (1872). [5]) Dörken, B. 21, 1508 (1888).
[6]) Dörken, B. 21, 1509 (1888). [7]) Michaelis u. Gleichmann, B. 15, 801 (1882).
[8]) Dehn und Wilcox, Am. 35, 1 (1906).

blicklich zu *Diphenylarsinsäure* $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ und *Diphenylkakodyloxyd* $[(C_6H_5)_2As]_2O$ oxydiert [1]).

Um die **Diarylchlorarsine zu Diarylarsinsäuren,** z. B. $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$, zu oxydieren, übergießt man sie mit Wasser und leitet bei 60—70° einen starken **Chlorstrom** bis zur völligen Lösung des Chlorarsins ein. Man verdampft dann und übergießt den trockenen Rückstand mit Wasser, wobei die Säure kristallinisch wird [2]).

4. Oxydation tertiärer Phosphine, Arsine usw. zu Oxyden.

Die tertiären Phosphine und Arsine der aliphatischen Reihe oxydieren sich schon außerordentlich leicht an der **Luft**; auch durch **Salpetersäure** oder **Quecksilberoxyd** kann die Oxydation bewirkt werden [3]).

In der aromatischen Reihe lassen sich die Oxyde bzw. Oxydhydrate der tertiären Phosphine, Arsine und Stibine am bequemsten erhalten, wenn man letztere mit zwei Atomen **Brom** behandelt und die entstandenen Dibromide mit Natronlauge oder alkoholischem Kali zerlegt.

Oxydation des Triphenylphosphins. Man versetzt z. B. unter Wasser befindlichen Triphenylphosphin (fünf Teile) mit vier Teilen Brom, kocht mit überschüssiger Natronlauge und kristallisiert das *Triphenylphosphinoxydhydrat* aus Alkohol um [4]).

Die Oxydation der Triarylphosphine läßt sich auch durch **Kaliumchlorat** und Salzsäure bewirken [5]).

Phenyldiäthylphosphin geht am besten in *Phenyldiäthylphosphinoxyd* über, wenn man es mit Quecksilberoxyd und Wasser kocht und das wäßrige Filtrat eindampft [6]). In dieser Weise wird auch am besten das Tetramethylphenylenaminphosphin in das Oxyd übergeführt, indem man es mit gepulvertem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt und das Produkt mit Äther auszieht, woraus das Oxyd $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PO(CH_3)_2$ in weißen Nadeln kristallisiert [7]).

5. Oxydation homologer aromatischer Phosphine usw. zu Karbonsäuren.

Die Oxydation der homologen Arylphosphinsäuren zu phosphorhaltigen Benzoësäuren läßt sich durch mehrtägiges Behandeln mit **Permanganat** bewirken.

Oxydation von Tolylphosphinsäure zu Benzophosphinsäure. Man löst z. B. 10 g Tolylphosphinsäure $C_6H_4(CH_3) \cdot PO_3H_2$ in 1 l Wasser, versetzt bis zur alkalischen Lösung mit Kalilauge und gibt bei 50° langsam 18,4 g Permanganat, in Wasser gelöst, hinzu, das sechs bis acht Tage einwirken muß. Da die nunmehr filtrierte Lösung beim Behandeln mit Säuren nur sehr schwer zerlegbare saure Kalisalze liefert, so wird sie am besten mit Salzsäure und dann noch einige Male mit Wasser eingedampft und der staubtrockene Rückstand mit viel heißem Alkohol ausgekocht, woraus beim Erkalten die *Benzophosphinsäure* $C_6H_4(COOH) \cdot PO_3H_2$ ausfällt [8]).

Um Tritolylphosphinoxyd $[C_6H_4(CH_3)]_3PO$ zu *Tribenzophosphinsäure* $PO(C_6H_4 \cdot COOH)_3$ zu oxydieren muß **Chromsäure in Eisessiglösung** angewandt werden.

---

1) Dehn u. Wilcox, Am. 35, 1 (1906). 2) Michaelis u. Weber, A. 321, 151 (1902).
3) Cahours und Hofmann. A. 104, 18 (1857); Landolt, A. 89, 325 (1854).
4) Michaelis und v. Soden, A. 229, 306 (1885); Philips, B. 19, 1032 (1886); Michaelis und Genzken, A. 242, 174 (1887).
5) Michaelis und La Coste, B. 18, 2120 (1885).
6) Michaelis, A. 293, 283 (1896). 7) Michaelis und Schenk, A. 260, 22 (1890).
8) Michaelis und Panek, B. 14, 405 (1881); Michaelis, A. 293, 277 (1896).

Darstellung von Tribenzophosphinsäure. Zehn Teile des Oxyds in 300 Teilen Eisessig gelöst wird bei 40—50° mit 20 Teilen Chromsäure in 200 Teilen Eisessig ca. zehn Tage behandelt. Alsdann wird unter Zusatz von etwas Alkohol zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Natronlauge erwärmt, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wird in Alkohol gelöst, mit zwei Vol. heißem Wasser versetzt und nach zwölf Stunden vom Harz abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt nach dem Verdunsten des Alkokols die Säure feinkörnig aus[1].

Die p-Tolylarsinsäure $C_6H_4(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$ läßt sich ebenso wie die Tolylphosphinsäure zur *Benzarsinsäure* $C_6H_4(COOH)AsO(OH)_2$ oxydieren[2], viel besser und rascher gelangt man jedoch zum Ziele, wenn man mit **verdünnter Salpetersäure unter Druck** oxydiert[3]).

Darstellung von Benzarsinsäure aus p-Tolylarsinsäure. Man erhitzt 3 g p-Tolylarsinsäure mit 40 g Salpetersäure (1,2) im Rohr zwölf Stunden auf 150°, verdampft den Rohrinhalt auf dem Wasserbade und kristallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um.

Um mehrere Methyle in verschiedenen oder auch demselben Benzolkern zu oxydieren, kann man sich auch der Permanganatmethode bedienen, da aus dem Filtrat vom Braunstein die neuen Säuren, *Dibenzarsinsäure* $AsO\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\OH\end{matrix}$ und *Tribenzarsinsäure* $As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_3\\(OH)_2\end{matrix}$ durch Salzsäure direkt fällbar sind[4]). Rascher freilich führt auch hier das Oxydationsverfahren mit Salpetersäure zum Ziel.

Phenyldipseudocumylarsin $C_6H_5 \cdot As \cdot (C_6H_2[CH_3]_3)_2$ (2 g) wird z. B. mit 4,7 g Salpetersäure (1,2) zwölf Stunden auf 120—180° erhitzt. Die ausgeschiedene Säure wird in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure eben ausgefällt und dies zweimal wiederholt. Zuletzt kristallisiert man die *Phenyldixylylarsinoxyddikarbonsäure* $C_6H_5 \cdot AsO\left(C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOH\end{matrix}\right)_2$ aus heißem verdünnten Alkohol um[5]).

Mit der doppelten Menge Salpetersäure erhält man aus demselben Arsin die *Phenylditolylarsinoxydtetrakarbonsäure* $C_6H_5 \cdot AsO\left(C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\(COOH)_2\end{matrix}\right)_2$ und mit 16 g Salpetersäure der gleichen Konzentration die *Triphenylarsinoxydhexakarbonsäure*[6]) $C_6H_5 \cdot AsO[C_6H_2(COOH)_3]_2$.

Oxydiert man die Tolylborsäure mit Permanganat nach der oben angegebenen Weise, so fällt Salzsäure aus dem Filtrat *p-Borbenzoësäure*[7]) $COOH \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$.

XXV. Oxydation von Jodverbindungen.

Um die aromatischen Jodverbindungen zu Jodosoverbindungeu zu oxydieren bedient man sich für gewöhnlich der Jodidchloride, die mit verdünnter Natronlauge sich alsbald zu *Jodosobenzolen* umsetzen[8]). In gewissen Fällen gelingt indessen auch die direkte Oxydation, nämlich bei den Jodbenzoësäuren, in

---

1) Michaelis, A. 315, 92 (1901). 2) La Coste, A. 208, 4 (1881).
3) Michaelis, A. 320, 303 (1902). 4) La Coste, A. 208, 28 (1881).
5) Michaelis u. Rotter, A. 321, 233 (1902). 6) Dieselben, A. 321, 234 (1902
7) Michaelis und Richter, A. 315, 33 (1901).
8) Willgerodt, B. 25, 3494 (1892).

denen das Jod zur Karboxylgruppe in o-Stellung steht. So geht die o-Jodbenzoësäure durch **rauchende Salpetersäure** bei höchstens 50° in *o-Jodosobenzoësäure* $C_6H_4\begin{smallmatrix}JO\\COOH\end{smallmatrix}$ über[1]. Besser gelingt die Oxydation durch Kochen mit **Permanganat** in schwefelsaurer Lösung[2], während in alkalischer Lösung die *o-Jodobenzoësäure* $C_6H_4\begin{smallmatrix}JO_2\\COOH\end{smallmatrix}$ entsteht[3]. m- und p-Jodbenzoësäure werden durch die genannten Oxydationsmittel nicht in Jodosobenzoësäuren übergeführt, ebensowenig wie andere nicht in o-Stellung gejodete Säuren[4]. Andererseits kann die Nitrojodbenzoësäure der Formel

$$COOH\langle\ \rangle\overset{J}{}NO_2$$

durch Salpetersäure in eine *Nitrojodosobenzoësäure* übergehen, die dann durch Permanganat in saurer Lösung zur *Jodosäure* oxydierbar ist[5].

Der Regel entsprechend wird auch Jodterephtalsäure durch Salpetersäure in *Jodosoterephtalsäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{COOH} \cdot \overset{(2)}{JO} \cdot \overset{(4)}{COOH}$ übergeführt[6].

Der Übergang des Jodosobenzols in *Jodobenzol* wird entweder bewirkt durch Selbstoxydation beim Erhitzen mit Wasser[7]

$$2\,C_6H_5 \cdot JO = C_6H_5 \cdot JO_2 + C_6H_5J,$$

oder rationeller, indem man das Jodidchlorid oder die Jodosoverbindung mit einer **Hypochloritlösung** oder freier **unterchloriger Säue** turbiniert[8].

Darstellung und Wirkungswert der Hypochlorite. *Die ältere Darstellung der Hypochlorite durch Einleiten von Chlor in 10%ige Natronlauge und nachherige Titration der Lösung durch arsenigsaures Natrium ist von Gräbe[9]) in der Weise verbessert worden, daß sich eine Gehaltsbestimmung erübrigt, indem man bei Anwendung von Natriumchlorat oder besser Permanganat von vornherein ihren Gehalt berechnet. Hypochlorit ist wegen der sehr viel größeren Haltbarkeit dem Hypobromit vorzuziehen; die Lösungen halten sich besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge Tage lang unverändert im Dunkeln. Das aus 50 g Kaliumpermanganat und 300 bis 330 ccm Salzsäure (1,17) gewonnene Chlor (55 g, 2 Atome) wird in eine Lösung von 100 g Ätznatron (95—96%, 3 Moleküle) in 900 Teilen Wasser unter Wasserkühlung eingeleitet und das Volumen nachher auf 1 l gebracht. 100 ccm davon enthalten also 5,5 g bleichendes Chlor oder 5,78 g Natriumhypochlorit oder 1,24 g Sauerstoff.*

Freie unterchlorige Säure *stellt man außer nach Reformatzky[10]) mittels Quecksilberoxyd und Chlor bequem dar durch Zusatz von Borsäure zu einer Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt[11]). Noch bequemer erhält man eine solche Lösung, indem man 50 g Natriumbikarbonat mit 600 ccm Wasser übergießt und unter Eiskühlung Chlor*

---

[1]) V. Meyer und Wachter, B. 25, 2632 (1892); Höchster Farbwerke, D.R.P. 68574 (1892).
[2]) V. Meyer und Askenasy, B. 26, 1358 (1893).
[3]) V. Meyer und Hartmann, B. 26, 1727 (1893).
[4]) Kloeppel, B. 26, 1733 (1893). [5]) Allen, B. 26, 1739 (1893).
[6]) Abbes, B. 26, 2951 (1893). [7]) Willgerodt, B. 26, 358, 1310 (1893).
[8]) Willgerodt, B. 29, 1568 (1896); Willgerodt und Rampacher, B. 34, 3670, 3682 (1901). [9]) Gräbe, B. 35, 2753 (1902).
[10]) Reformatzky, J. pr. 40, 396 (1889).
[11]) Baeyer und Lauch, B. 18. 2287 (1885); Bamberger. A. 288, 81 (1895).

einleitet, bis das Bikarbonat gerade verschwunden ist, was man daran erkennt, daß eine Probe beim Erwärmen mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt. Der Gehalt der Lösung wird dann durch Titration bestimmt; sie enthält neben freier unterchloriger Säure nur noch Kochsalz[1]*.*

Die Jodkohlenwasserstoffe lassen sich auch sehr gut direkt durch **Carosche Säure** zu Jodokörpern oxydieren[2].

Oxydation von Jodbenzol zu Jodobenzol. 13,1 g Jodbenzol mit 99 ccm Caroscher Säure (56 g $K_2S_2O_8$, 60 g konzentrierter Schwefelsäure, 90 g Eis) zweieinhalb Stunden geschüttelt, ergibt quantitativ *Jodobenzol* Ebenso o-m-p-Jodtoluol.

[1]) Wohl und Schweitzer, B. 40, 94 (1907).
[2]) Bamberger und Hill, B. 33, 533 (1900).

Tabellarische Übersicht der Oxydationsmittel.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Äthylnitrit *Darstellung* 8.	Mesitol → Oxymesitylenaldehyd 8.
Amylnitrit *Darstellung* 30.	CH:NOH → CHO 30. Ringbildung (Verknüpfung zwischen Stickstoffatomen) 64, 65. Oxydatiou von Hydrazonen zu Hydrotetrazonen 73. (+ Acetylchlorid): NH·NH → N:N 115.
Arsensäure	CH → C(OH) 42, 45, 46. Chinolinsynthese 64.
Bakterium xylinum	CHOH → CO 35.
Bleinitrat	Ar·CH_2Cl → Ar·CHO 17.
Bleioxyd	Dehydrierung hydroaromatischer bzw. alizyklischer Verbindungen 58. Ringbildung (C → N) 65. Verknüpfung von Methylenkohlenstoffatomen 67, von aromatischen Resten 70.
Bleisuperoxyd *Wirkungswert* 54.	CH_2OH → CHO 18. (+ H_2SO_4): CHO → COOH 23. (+ Eisessig): CH_2 → CHOH 27. (+ HCl): CHOH → CO 35 (+ HCl oder H_2SO_4): CH → C(OH) 42. (+ H_2SO_4): CH → CO 48. Diamine → Chinondiimine 51. Diphenole → Diphenochinone 54. Stilbenchinone 55. C(OH) → CO 55 Dehydrierung von hydrierten Purinen 62. Verknüpfung aromatischer Reste 72. Abbau R·CH_2·COOH → R·COOH 86 (+ Eisessig oder H_3PO_4): Abbau der α-Oxysäuren zu Aldehyden 88, 89. α-Aminosäuren → Aldehyde 90. (+ Essigsäure): R·CO·COOH → R·COOH 91. (+ H_2SO_4): Naphtalin → Phtalsäure 98. (+ Ätzkali): Chrysen → Chrysensäure 99. NHOH → NO 107. NH·NH → N:N 114.
Braunstein	Alkylbenzole → Aldehyde 6. → Diphenylmethanderivate (CH_2OH → CHO 18. CH → C(OH) 42, 45, 46. Stilbenchinon 55. Verknüpfung von CH_3 und C_6H_5 70. Verknüpfung aromatischer Reste (Benzidinfarbstoffe) 73. Abbau der α-Oxysäuren → Aldehyde 88. Naphtalin → Phtasäure 98.

Brom (+ Soda): CH_2OH → CHO (in mehrwertigen Alkoholen) 19. (+ Alkali): Amine → Nitrile 22. (+ Soda): CHO → COOH 25. (Allein): Aminoaldehyde → Säuren 26. CHOH → CO 38. CH → C(OH) 48. CH → CO 49. C(OH) → CO (Chinone) 51. Phenoxazine → Phenazoxoniumsalze 53. Thiodiphenylamine → Phenazthioniumsalze 53. Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 56, 57, 58, 59; hydrierter Basen 60, 61, 62. Verknüpfung aromatischer Reste 72. (+ Alkali): Abbau $R \cdot CO \cdot NH_2$ → $R \cdot NH_2$ 84. (Desgl.): Oxime → Peroxyde 109. (Allein): NH·NH → N:N 116. >S → SO_3H 121. Tertiäre Phosphine, Arsine, Stibine → Oxyde 125.

arosche Säure vgl. **Sulfomonopersäure.**

erdioxyd (+ H_2SO_4): Alkylbenzole → Aldehyde 7.

hinon Alkohole → Aldehyde (Sonnenlicht) 17.

hlor CHOH → CO 32. CH → CO 49. C(OH) → CO (Chinone) 51. Bildung von Diphenochinonderivaten 54. Verknüpfung aromatischer Reste 71, 72. NHOH → NO 107. NH·NH → N:N 116. —AsO → ·$AsOCl_2$ 123. —PCl_2, —$AsCl_2$, —$SbCl_2$ → —$PO(OH)_2$, —$AsO(OH)_2$, —$SbO(OH)_2$ 123.

Wirkungswert d. Chlorwassers 33.

hloranil Leukoverbindungen → Farbstoffe 43.

Darstellung 43.

hlorkalk vgl. **Hypochlorite.**

hlorsäure und Salze CH → C(OH) 45. C(OH) → CO, $C(NH_2)$ → CO 50. >S → SO_3H 121. Tertiäre Phosphine → Oxyde 125.

hromsäure und Salze Alkylbenzole → Aldehydacetate (bei Gegenwart von Acetanhydrid und konzentrierter H_2SO_4) 7. Ar·Alk → Ar·COOH 11. 12. Alkylchinoline → Karbonsäuren 14. Alkylpyrazole → Karbonsäuren 15. Alkylchinazoline → Karbonsäuren 15. Aliphatische Alkohole → Aldehyde 16. $CH_2 \cdot NH$ → CH:N 18, 19. CH_2OH → COOH 21. CH_2 → CO (aromatisch) 28. CHOH → CO 31, 32, 33, 34. CH → C(OH) 41. CH → CO 48, 49. $C(NH_2)$ → CO 49. C(OH) → CO 50. Indoaniline 53, 54. Ringbildung (N → N) 64. Verknüpfung aromatischer Reste 71, 72. Abbau $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ → R·COOH 83. Abbau $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ → R·COOH 86. Abbau der Methylketone 87. Abbau R·CO·COOH → R·COOH 92. Abbau $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ → Ar·CHO 92. Sprengung von Doppelbindungen 93. C_6H_5 → COOH 96. Naphtalin → Phtalsäure 97, 98. Phenanthren oder Phenanthrenchinon → Diphensäure 98, 99. Menthon → β-Methyladipinsäure 101. Acenaphten → Naphtalsäure 102. NHOH → NO 107. NHOH → N—N (O) 110. NO → NO_2 111. NH·NH → N:N 114, 116, 117. >S → SO_2 120. >AsH → AsO·OH 124. Tritolylphosphinoxyd → Tribenzophosphinsäure 125.

Wirkungswert u. Darstellung der B e c k m a n n *schen Mischung* 31.

romylchlorid Alkylbenzole → Aldehyde 6. CH_2 → CO 28. CH → CO 48.

arstellung 6.

Kaliumpermanganat	vgl. **Permanganate.**
Kontaktsubstanzen	(Katalytischen Zerfall bewirkend) Metallspäne: $CH_2OH \rightarrow CHO$ 17.
Kupferoxyd	$CHOH \rightarrow CO$ 32.
Kupfersalze *Darstellung und Wirkung Fehlingscher Lösung 37.*	$Ar\cdot CH_2\cdot Cl \rightarrow Ar\cdot CHO$ 17. $CO\cdot CH_2OH \rightarrow CO\cdot CHO$ 20. $>CH\cdot NH_2 \rightarrow CO$ 29. $CHOH \rightarrow CO$ 37. Diamine $\rightarrow$ Chinondiimine 53. Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 57, 59. Dehydrierung hydrierter Basen 61. Verknüpfung von CH_2-Gruppen 68. Hydrazine $\rightarrow$ Kohlenwasserstoffe 113. $\rightarrow$ Halogenbenzole 113. $NH\cdot NH \rightarrow N:N$ 114. Sulfhydrate $\rightarrow$ Disulfide 118.
Mangandioxydsulfat *Darstellung 7.*	Alkylbenzole $\rightarrow$ Aldehyde 7. $\rightarrow$ Karbonsäuren 10. (Nachtrag: $CH_2OH \rightarrow CHO$, $CHOH \rightarrow CO$. Verwendung, wenn eine Weiteroxydation des gebildeten Aldehyds oder Ketons vermieden werden soll. Lang, D.R.P. 166 357 [1906].)
Manganisalze *Darstellung 7.*	Alkylbenzole $\rightarrow$ Aldehyde 7. $CH \rightarrow CO$ 49.
Manganate	Naphtalin $\rightarrow$ Phtalonsäure, Phtalsäure 98.
Natriumhydrat (Natronkalk)	Hochmolekulare Fettalkohole $\rightarrow$ Säuren 21. Aromatische Oxyalkohole $\rightarrow$ Säuren 21. Phenole $\rightarrow$ Oxyphenole 44.
Natriumsuperoxyd	$NH_2 \rightarrow NO_2$ 107.
Nickeldioxyd	Alkylbenzole $\rightarrow$ Aldehyde (Gegenwart von Hypochlorit) 7.
Nitrobenzol	$CH \rightarrow C(OH)$ 42. Dehydrierung hydrierter Basen 60. Chinolinsynthese 63. Phenylhydrazin $\rightarrow$ Benzol 113.
Nitrosoverbindungen	Verknüpfung aromatischer Reste 72.
Ozon *Darstellung vgl. „Ozonide".*	Benzol $\rightarrow$ Phenol 43. Indol $\rightarrow$ Indigo 68. $R\cdot CH:CH\cdot CH_3 \rightarrow R\cdot CHO$ 93. Sprengung von Doppelbindungen 95.
Palladiumwasserstoff *Wirkung 43.*	Benzol $\rightarrow$ Phenol 43.
Permanganate *Eigenschaften, Wirkung, Gehalt der Lösungen 9.*	$CO\cdot CH_3 \rightarrow CO\cdot COOH$ 9. Alkylbenzole $\rightarrow$ Benzolkarbonsäuren 10, 11, 12. Bildung von Karbonsäuren aus Alkylpyridinen 14. Alkylpyrazolen 15. Alkyltriazolen 15. Alkylfurazanen 15. Alkylthiophenen 15. $CH_2\cdot NH \rightarrow CH:N$ 18. Alkohole $\rightarrow$ Säuren 21. $CHO \rightarrow COOH$ 23, 26. $CHOH \rightarrow CO$ 32, 34, 37. $>NCH_3 \rightarrow NH$ 34. $CH \rightarrow C(OH)$ 40, 41. Verknüpfung aromatischer Reste 71, 73. Aniline $\rightarrow$ Azobenzole 77. Addition von Hydroxylen an $C:C$ 78 ff. Addition von O_2 an $C:C$ 80. Abbau $R\cdot CH_2\cdot CH_2OH \rightarrow R\cdot COOH$ 83. Abbau $R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \rightarrow R\cdot COOH$ 86. $Ar\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH \rightarrow Ar\cdot COOH$ und $Ar\cdot CHO$ 92. Sprengung von Doppelbindungen 93, 94. $R\cdot CH:CH\cdot CH_3 \rightarrow R\cdot CHO$ 93. Oxydation von Benzolkernen und Pyridinkernen 96. $N\cdot C_6H_5 \rightarrow N\cdot COOH \rightarrow NH$ 96, 97. $NCH_3 \rightarrow NH$ 97. Naphtalin $\rightarrow$ Phtalsäure und Phtalonsäure 98. Chrysochinon $\rightarrow$ Diphtalylsäure 99. Chinolin (und Homologe)

→ Chinolinsäuren 99. → Phtalimid 99. Naphtetrazol → Tetrazol 99. Zyklohexanol → Adipinsäure 100. Pinen → Pinonsäure 100. Terpineol → Methoäthylheptanonolid 101. Terpinenol → Trioxyterpan → Dioxymethyl-isopropyl-adipinsäure 101. Menthon → β-Methyladipinsäure 101. Isoacetophoron → Dimethylbernsteinsäure 102. Karvenon → α-Methylglutarsäure 102. Inden → Hydrindenglykol → Homophtalsäure 102. Ac. Tetrahydronaphtylamin → o-Hydrozimtkarbonsäure 103. Ar. Tetrahydronaphtylamin → Adipinsäure 103. Bromchinolin, Karbostyril und Acetyltetrahydrochinolin → Oxalylanthranilsäure 103. α-Alkylchinoline und Methylketol → Acidylanthranilsäure 103. Isochinolin → Pyridindikarbonsäure bzw. Phtalsäure 103. Anilin → Nitrosobenzol und Nitrobenzol 106. NO → NO_2 → 111. NOH → NOOH 112. NH·NH → N:N 115. Disulfide → Sulfonsäuren 118. Sulfhydrate → Disulfide 119. → Sulfosäuren 119. SO → SO_2 119, 120. >S → SO_2 120. S·S (oder SO·SO) → SO_3H 121. SO_2H → SO_3H 121. Tolylphosphinsäure → Benzophosphinsäure 125. Tolylborsäure → Borbenzoësäure 126. Jodverbindungen und Jodosoverbindungen → Jodoverbindungen 127.

Persulfate
Darstellg., Eigenschaften, Bestimmung 66.
Alkylbenzole → Aldehyde 8. CH → C(OH) 46. C(OH) → Chinhydrone 51. Verknüpfung von CH_3-Gruppen 66. Diketohydrinden → Dioxynaphtacenchinon 69. Addition von Hydroxylen an C:C 79.

Phenylhydrazin
CHOH → CO 36. Formaldehyd → Glyoxalosazon 75.

Phosphorpentachlorid
Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 59. Oxime → Peroxyde 110.

Quecksilberoxyd
Glyzerin → Glyzerinsäure 21. Glukose → Glukonsäure 25. CHOH → CO 38. Diamine → Chinondiimine 52. Indophenolbildung 53. Dehydrierung hydrierter Basen 63. Ringbildung (N → N) 65. Hydrazone → Hydrotetrazone 74. → Dehydrohydrazone 74. Hydrazine → Tetrazone 77. Abbau von Hexonsäuren u. a. zu Pentosen u. a. 91. R·CH:CH·CH_3 → R·CHO 93. NHOH → NO 107, 108. Hydrazine → Kohlenwasserstoffe 113. NH·NH → N:N 114. Phenylhydrazin → Diazoniumsalze 115. –$AsCl_2$ oder –AsO → –$AsO(OH)_2$ 123. PH → PO·OH 124. Tertiäre Phosphine → Oxyde 125.

Quecksilbersalze
CH → C(OH) 42. Benzolderivate → Phenole 44. Dehydrierung hydrierter Basen 60, 61. Addition von $(OH)_2$ an Propenylverbindungen 81. Addition an Allylverbindungen 81. NH·NH → N:N 114, 115, 116. PO_2H_2 → PO_3H_2 124.

Salpeter
Aminoanthrachinon → Indanthren 76.

Salpetersäure
Wirkungswert 10.
Acetaldehyd → Glyoxal 6. CH_3 → COOH 9, 10. Mehrwertige Alkohole → Aldehyde 19. → Säuren 21. 22. CHOH → COOH 23, 25. CHOH → CO 35, 37, 38. CH → C(OH) 41. C(OH) → CO (Chinone) 50, 51. Stilbenchinon 5[illegible]

Dehydrierung hydrierter Basen 61. Verknüpfung aromatischer Reste 71. Addition von O_2 an C : C 80. Abbau der Methylketone 87. Sprengung von Doppelbindungen 93, 94. Naphtalin → Phtalsäure 98. Zyklohexan und -hexanol → Adipinsäure 100. Oxime → Peroxyde 109, 110. NO → NO_2 111. :NOH → :NOOH 112. NH·NH → N:N 116, 117. Sulfhydrate → Disulfide und Sulfosäuren 118. Disulfide → Sulfosäuren 118. R·SH → R·H 118. 119. R_2S → R_2SO 119. → R_2SO_2 119. >SO → Sulfosäuren 119. S·S → SO·SO 120. S·S (oder SO·SO) → SO_3H 121. ·PH_2 → ·$PO(OH)_2$ 122. Arsine → Arsinsäuren 122. Phosphobenzol → Phenylphosphinige und Phenylphosphinsäuren 123. >PH → PO·OH 124. >P·P< → PO·OH 124. Tertiäre Phosphine → Oxyde 125. Tolylarsinsäuren (und Homologe) → Benzarsinsäuren 126. Dibenz-, Tribenzarsinsäuren 126. Jodverbindungen → Jodosoverbindungen 127.

Salpetersäure und Permanganat Halogenierte Alkylbenzole → Karbonsäuren 13.

Salpetrige Säure und Salze CH·NH_2 → CO 29. CH:NOH → CHO 30. 31. CHOH → CO 33. CH → C(OH) 42. Dehydrierung hydrierter Basen 61. Verknüpfung aromatischer Reste 71. Oxime → Peroxyde 118. NH·NH → N:N 114, 116. R·SH → R·H 119.

Sauerstoff (Luftsauerstoff) Aldehyde → Säuren 22. 25. 26. CHOH → CO 37. CH → C(OH) 42. Benzol → Phenol 43. Indophenole 53. Indoaniline aus Leukoverbindungen 54. Diphenochinonderivate 54. Indoxyl → Indigo 68. Analoga 69. (Aktiviert): Indol → Indigo 68. Verknüpfung von Acetylengruppen 69. Hydrazone → Osazone 74. (Elektrolytisch): Abbau R·COOH → R·OH 85. (Dto.): R·CH:CH·CH_3 → R·CHO 93. Sprengung von Doppelbindungen 94. (Elektrolytisch): Ketoxime → Pseudonitrole 108. NHOH → N—N (O) 110. NH·NH → N:N 114, 116. Merkaptane → Disulfide 117. → Sulfinsäuren 118. PH_2 → PO_2H_2 → PO_3H_2 122. Arsine → Arsinoxyde 122. → Arsinsäuren 122. Arsine → Arsenobenzole 122. PO_2H_2 → PO_3H_2 124. PH → PO·OH 124. AsH → AsO·OH 124. AsH → As·As 124. Tertiäre Phosphine → Oxyde 125.

Sauerstoff u. Katalysatoren

1. Platin *Darst. v. Platinmohr s. Reduktion,* Gr. XIII, 3. Alkohole → Aldehyde 16. → Säuren 21. CHOH → CO 35.

2. Kupfer CH_2OH → CHO 16. Amine → Aldehyde 17.

3. Vanadinsäure CH → CO 49.

4. Graphit, Kohle CH_2OH → CHO 16.

Schwefelsäure (Rauchende): CH → C(OH) 46. (Dgl. bei Gegenwart von Borsäure oder Quecksilbersalzen) 46. 47. (Konzentrierte):

	Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 49; hydrierter Basen 60. Verknüpfung von Thiophenresten 70. (Rauchende + $HgSO_4$): Naphtalin → Phtalsäure 98.
Silberoxyd *festes, reines Silberoxyd* 50; *Silberlösung und Wirkung* 24.	Aldehyde → Säuren 24, 26. C(OH) → CO (Chinone) 50. Aminophenole → Chinonimine 51. Diamine → Chinondiimine 51. Diphenol → Diphenochinonon 54. Dehydrierung hydrierter Basen 63. NHOH → NO 107. $AsCl_2$ oder AsO → $AsO(OH)_2$ 123.
Silbersuperoxyd	CH → CO 48.
Silbersalze	(Acetat): Dehydrierung hydrierter Basen 60. 62. (Sulfat): Dasselbe 63.
Stickstofftetroxyd	Aromatische Alkohole → Aldehyde 18. CH_2 → CHOH 27. Oxime → Peroxyde 109. NO → NO_2 111.
Sulfomonopersäure (Carosche Säure) *Darstellung und Wirkungswert* 39, 68	Ketone → Laktone 39, 40. Phenole → Oxyphenole 45. CH → C(OH) 48. Indol → Indigo 68. p-Alkylphenole → Chinole 83. NH_2 → NHOH 104. NH_2 → NOH 104, 105. $C\cdot NH_2$ → C(OH):NOH 104. Oxydation von Methylanilin 105. $N(CH_3)_2$ → $N(CH_3)_2O$ → 105. N-Methylpiperidin → N-aminoxyd 105. Piperidin und Homologe → NH:O und Aminovaleraldehyd 105. NH_2 → NO 106. NH_2 → NO_2 106. NO → NO_2 111. NOH → NOOH 112. Aldoxime → Hydroxamsäuren 112, 113. Jodverbindungen → Jodoverbindungen 128.
Unterbromige, Unterchlor. Säure	s. Hypobromite, Hypochlorite.
Wasserstoffsuperoxyd	CHO → COOH 23. Benzol → Phenol usw. 43. CH → C(OH) 48. Diamine → Chinondiimine 52. Anilin → Azoxybenzol 76. Abbau $R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ → $R\cdot CO\cdot CH_3$ 87. Abbau der α-Aminosäuren → Aldehyde 90. Abbau $R\cdot CO\cdot COOH$ → $R\cdot COOH$ 91, 92. $R\cdot CO\cdot CO\cdot R$ → $R\cdot COOH$ 92. Sprengung von Doppelbindungen 95. Phenanthrenchinon → Diphensäure 99. Hydrazine → Benzolkohlenwasserstoffe 113. NH·NH → N:N 116. Sulfhydrate → Disulfide 118. → Sulfosäuren 118. R·SH → RH 119. >S → SO 119. S·S → SO·SO 120. $AsCl_2$ → $AsO(OH)_2$ 123. AsO → $AsO(OH)_2$ 123.
Wasserstoffsuperoxyd und Ferro- bez. Ferrisalze	CH_2OH → CHO 19, 20. CHOH → CO 35, 36, 38. Benzol → Phenole 43. Diamine → Chinondiimine 52. Hexonsäuren → Pentosen usf. 90.
Zinkstaub	Dehydrierung hydrierter Basen 60.

Oxydation und Reduktion

bearbeitet von

R. Stoermer in Rostock.

B. Reduktion.

I. $CH_2OH \longrightarrow CH_3$.

Primäre Alkohole, ebenso wie sekundäre und tertiäre, lassen sich entweder durch Erhitzen mit **Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rotem Phosphor** (ev. unter Druck) direkt zu Kohlenwasserstoffen reduzieren, oder sind leicht in Jodide überführbar, die nach Red. Gr. XV, 1 glatt das Halogen gegen Wasserstoff austauschen. Bei den höheren Alkoholen der Fettreihe kann man zweckmäßig auch so verfahren, daß man zunächst den Alkohol durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid überführt, dies mittels alkoholischen Kalis in das Olefin umwandelt und letzteres durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (1.7) und rotem Phosphor im Rohr auf 220—240° zum *Paraffin* reduziert [1]):

$$\underset{\text{Decylalkohol}}{C_9H_{19}\cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Decylchlorid}}{C_9H_{19}\cdot CH_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Decylen}}{C_8H_{17}\cdot CH:CH_2} \rightarrow \underset{\text{Normaldekan}}{C_{10}H_{22}}$$

In der aromatischen Reihe läßt sich die Reduktion häufig auch direkt durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bewirken. Benzylalkohol geht so in *Toluol* über [2]).

Eigenschaften und Darstellung von Jodwasserstoffsäure. *Die bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,70) enthält ca. 57% HJ; die bei 0° gesättigte Säure (spez. Gew. 1,99—2,0) raucht stark an der Luft und gibt beim Erwärmen Jodwasserstoff ab, bis die Konzentration der Säure vom Siedepunkt 127° erreicht ist. Gasförmig erhält man die Säure bequem nach L. Meyer [3]), indem man 100 Teile Jod mit 10 Teilen Wasser befeuchtet und, anfangs sehr vorsichtig, 5 Teile roten Phosphor, mit 10 Teilen Wasser angerührt, in einer Retorte zutropfen läßt. Das entstehende Gas, das frei ist von Phosphorwasserstoff, wird durch sehr wenig Wasser gewaschen.*

Die energisch reduzierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure wird erheblich verstärkt durch Zugabe von rotem oder weißem Phosphor, der das nach HJ(128) — H = J(127) frei werdende Jod bei Gegenwart von Wasser wieder in Jodwasserstoff verwandelt. Der Phosphorzusatz dient also auch dazu, das etwa störend wirkende Jod aus der Lösung zu entfernen

$$P + 3J + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ$$

[1]) Krafft, B. 16, 1718 (1883). [2]) Gräbe, B. 8, 1055 (1875).
[3]) L. Meyer, B. 20, 3381 (1887).

Das Gleiche kann auch durch Zusatz von gepulvertem Phosphoniumjodid erreicht werden, siehe dazu XIII, 7. Ist das Jod bei der Reaktion selbst nicht schädlich, so entfernt man es beim Aufarbeiten des Reaktionsprodukts durch Lösungen von Natriumthiosulfat, schwefliger Säure oder Natriumhydroxyd:

$$J_2 + Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$
$$J_2 + H_2SO_3 + OH_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ$$
$$6\,J + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

Auch durch Schütteln mit Quecksilber läßt sich das Jod als Quecksilberjodid entfernen[1]. — *Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wird entfernt durch Schütteln mit Silberoxyd (etwa in Lösung gegangenes Silber durch Salzsäure), durch Behandeln mit Bleioxyd oder Bleikarbonat (gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff), ev. durch Schwefelnatrium, das unter Abscheidung von Schwefel übrigens auch zugleich Jod entfernt:* $2\,HJ + Na_2S = 2\,NaJ + H_2S$ *und* $J_2 + Na_2S = 2\,NaJ + S$.

Der Kuminalkohol $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$ gibt schon beim anhaltenden **Kochen mit Zinkstaub** am Rückflußkühler glatt und ohne Nebenprodukte *Zymol*[2] $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aromatische primäre Karbinole sind auch unter bestimmten Bedingungen durch **Natrium und Alkohol** reduzierbar, nämlich wenn benachbart der Karbinolgruppe sich der Benzolkern befindet, daher zunächst die rein aromatischen Alkohole, wie der Benzylalkohol, der mit der gleichen Menge Natrium und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols behandelt, fast die Hälfte *Toluol* liefert. Befindet sich die Karbinolgruppe einer olefinischen Doppelbindung benachbart, so findet das Gleiche statt, es entstehen aber Nebenprodukte. Aus Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$ wird etwas *Propenylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ neben viel *Propylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ gebildet, wobei letzteres aus ersterem entsteht, da der Phenylpropylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ gegen Natrium und Alkohol völlig beständig ist[3].

Ein spezieller Fall der Reduktion einer primären Carbinolgruppe ist bei der Reduktion des Dioxyacetoxims zu verzeichnen, wobei durch Natriumamalgam und Eisessig (nach dem Goldschmidtschen Verfahren der Oximreduktion (vgl. Red. Gr. XIV, 3) die OH-Gruppen durch Wasserstoff ersetzt werden und *Isopropylamin* entsteht[4].

$$CH_2OH \cdot CH(:NOH) \cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3.$$

II. CHOH ⟶ CH_2.

1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Karbinolen (S. 136).
2. Reduktion der Karbinolgruppe bei Ketonalkoholen (S. 137).
3. Reduktion von Oxy- und Polyoxysäuren zu homologen Fettsäuren (S. 138).

1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Karbinolen.

Für fette sekundäre Alkohole dürfte sich die oben in Red. Gruppe I geschilderte Reduktion der Alkohole nach Krafft[5]) empfehlen, sowie die direkt

[1]) Vgl. z. B. E. Fischer und Hirschberger, B. 22, 373 (1889).
[2]) Kraut, A. 192, 225 (1878); O. Jacobsen, B. 12, 434 (1879).
[3]) Klages, B. 39, 2587 (1906).
[4]) Piloty und Ruff, B. 30, 1664 (1897).
[5]) Krafft, B. 16, 1718 (1883).

Reduktion durch mehrstündiges Erhitzen mit **Jodwasserstoff** (Sdp. 127°) **und Phosphor** auf 120 bis 130°. Auch fettaromatische Karbinole werden nach dem letzten Verfahren sehr glatt in Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Mesityläthylkarbinol $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ liefert *Propylmesitylen* [1]).

Trägt man die Karbinole in Eisessig-Jodwasserstoff ein, so gehen sie in Jodide über, die bei direkter Behandlung mit **Zinkstaub** teils zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden, teils unter Verkettung zweier Molekule Kondensation erleiden [2]):

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$2\,C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5(CH_3) \cdot CH - CH(CH_3) \cdot C_6H_5.$$

Bei der Reduktion mit **Natrium und Alkohol** liefern fettaromatische Alkohole nur in kleiner Menge Kohlenwasserstoffe, so Phenylmethylkarbinol *Äthylbenzol*. Ist die Karbinolgruppe einer olefinischen Bindung benachbart, so findet stets Reduktion statt. α-Phenylallylalkohol $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH : CH_2$ liefert vorwiegend *Allylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ neben geringen Mengen von *Propylbenzol*, entstanden durch Reduktion des in *Propenylbenzol* umgelagerten Allylbenzols. Das sekundäre Butenylolbenzol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CH_3$ gibt im wesentlichen *Δ^2-Butenylbenzol*, da es zuerst in das Diolefin übergeht [3]):

$$\underset{\text{Phenylbutadiën.}}{C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2} \rightarrow \underset{\Delta^2\text{-Butenylbenzol.}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3}$$

Rein aromatische Alkohole werden durch Natrium und Alkohol reduziert. Benzhydrol (6 g) mit der gleichen Menge Natrium und der 10-fachen Menge absoluten Alkohols reduziert, ergibt sehr glatt *Diphenylmethan* (4,5 g) [4]). Die Benzhydrolkarbonsäuren $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \cdot COOH$ lassen sich durch **Natriumamalgam**, leichter durch **Jodwasserstoff** zu *Benzylbenzoësäure* reduzieren [5]).

Der hydroaromatische Dimethylchinit wird, um ihn in *Dimethylhexamethylen* überzuführen:

$$CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \diagup CHOH \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CHOH \diagup \end{matrix}CH \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix}CH \cdot CH_3.$$

zuerst in das Dijodid verwandelt und dies in Methylalkohol durch **Zinkspähne**, die einen dünnen **Überzug von Palladiummohr** besitzen, bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure reduziert. Der Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdämpfen übergetrieben [6]). (Näheres vgl. Red. Gr. XV, 1, S. 199.)

2. Reduktion der Karbinolgruppe bei Ketonalkoholen.

Um in Ketonalkoholen, wie Benzoin, die Karbinolgruppe in die Methylengruppe überzuführen, müssen saure Reduktionsmittel angewandt werden, da die alkalischen die Karbonylgruppe angreifen; wie die letzteren wirkt aber auch Zinn und Salzsäure (vgl. Red. Gr. VI, 9, S. 157).

Reduziert man Benzoin mit **Zink und alkoholischer Salzsäure**, so entsteht neben Hydrobenzoin, Stilbenhydrat und Dibenzyl reichlich *Desoxybenzoin* [7])

$$C_6H_6 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_6 \rightarrow C_6H_6\,CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

---

[1]) Klages, B. 37, 1715 (1904). [2]) Klages, B. 36, 1630 (1903).
[3]) Klages, B. 39, 2587 (1906). [4]) Klages, B. 39, 2589 (1906).
[5]) Zincke, A. 161, 102 (1872); Senff, A. 220, 242 (1883).
[6]) Zelinsky und Naumow, B. 31, 3206 (1898). [7]) Zinin, A. 119, 180 (1861).

Die beste Ausbeute erhält man nach folgendem Verfahren[1]).

Darstellung von Desoxybenzoin aus Benzoin. Man löst 100 g Benzoin in 250 g 90%igen Alkohol, gibt 100 g reinstes Zink[2]) hinzu und leitet in die siedende Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur völligen Lösung des Zinks. Man gießt dann in 2—3 l heißes Wasser, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich das rohe *Desoxybenzoin* am Boden als beim Abkühlen erstarrendes Öl ansetzt. Die zerkleinerte, sorgfältig im Exsikkator getrocknete Masse destilliert man portionsweise aus einer Retorte und kristallisiert das bei 315—320° übergehende nach dem Erstarren aus 90%igem Alkohol ein. Ausbeute 72 g reines Produkt.

3. Reduktion von Oxy- und Polyoxysäuren zu homologen Fettsäuren.

Oxyfettsäuren können durch Erhitzen mit **Jodwasserstoffsäure** direkt zu Fettsäuren reduziert werden, so liefert Milchsäure *Propionsäure*[3]). Ebenso sind die Laktone von γ-Oxysäuren, wie Valerolakton, gut in die zugehörigen Fettsäuren überführbar *(Valeriansäure)*[4]).

Für die Laktone ist auch **Natriumamalgam** in stets sauer gehaltener Lösung sehr gut verwendbar. Valerolakton geht damit in normale *Valeriansäure* über, so daß man von der Lävulinsäure ausgehend direkt zu dieser Säure gelangen kann[5]).

Bei der Reduktion von Polyoxysäuren (Pentonsäuren, Hexonsäuren) bz. deren Laktonen mit Jodwasserstoff entstehen häufig intermediär Laktone von Monooxysäuren, die erst bei stärkerer Reduktion in normale Fettsäuren übergehen.

Reduktion von Glukonsäure zu Kaprolakton. Erhitzt man einen Teil über Schwefelsäure getrocknetes Gluconsäurelacton mit zehn Teilen Jodwasserstoffsäure (127°) und zwei Fünftel Teilen rotem Phosphor am Rückflußkühler und destilliert nach siebenstündigem Kochen mit Wasserdämpfen, so gibt das Destillat nach der Neutralisation mit Pottasche und Übersättigen mit Kochsalz an Äther das noch etwas *jodhaltige Kaprolakton* ab, das zur Entfernung des Jodgehalts mit Zink und Salzsäure eine Stunde gekocht wird. So erhält man reines *Kaprolakton*:

$$\underset{\text{Glukonsäure}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH(CHOH)_2COOH} \rightarrow \underset{\text{Kaprolakton}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underline{CH \cdot (CH_2)_2 \cdot COO}} \rightarrow \underset{\text{Kapronsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH}$$

Reduktion von Kaprolakton zu Kapronsäure. Erhitzt man 5 g dieses Laktons mit 20 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 2 g rotem Phosphor im Rohr drei Stunden auf 160°, so geht bei der Wasserdampfdestillation neben unverändertem Lakton die *Kapronsäure* über. Man versetzt mit Kalciumkarbonat, entfernt das Lakton durch Äther und dampft das Kalksalz bis zur Kristallisation ein[6]).

Genau so gibt die Fruktosekarbonsäure (I) zunächst *Heptolakton*[7]) und dann weiter *Methylbutylessigsäure* (II)[8])

$$\text{I } CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C(OH)\begin{cases} COOH \\ CH_2OH \end{cases} \longrightarrow \text{II } CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH\begin{cases} COOH \\ CH_3 \end{cases}$$

was für die Konstitutionsermittlung der Fruktose von Bedeutung war.

Die aus Xylose hervorgehende Trioxyglutarsäure $COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH$ liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor direkt *Glutarsäure*[9]).

---

[1]) Stobbe, B. 35, 912 (1903). [2]) Zink I von Kahlbaum.
[3]) Lautemann, A. 113, 217 (1860). [4]) Fittig u. Rühlmann, A. 226, 346 (1884).
[5]) Wolff, A. 208, 109 (1881). [6]) Kiliani u. Kleemann, B. 17, 1300 (1884).
[7]) Kiliani, B. 18, 3070 (1885). [8]) Kiliani, B. 19, 223 (1886).
[9]) E. Fischer, B. 24, 1844 (1891).

In ähnlicher Weise sind auch hydroaromatische Oxysäuren reduzierbar. Die α-Oxy-hexamethylenkarbonsäure $C_6H_{10} \cdot (OH) \cdot COOH$ geht beim achtstündigen Erhitzen mit 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1,7) und 1 Teil rotem Phosphor auf 190—200° in *Hexahydrobenzoësäure* über [1].

Aminooxysäuren können nach dieser Methode zu *Aminosäuren* reduziert werden. Glucosaminsäure (Chitaminsäure) läßt sich in *α-Aminokapronsäure* überführen,

$$CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \quad \rightarrow \quad CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

wenn man sie zunächst mit Jod, Phosphor und Wasser unter Rückfluß erwärmt und das so erhaltene Zwischenprodukt nun mit Jodwasserstoff (1,93) und rotem Phosphor im Rohr auf 140° erhitzt [2].

III. C(OH) ⟶ CH.

1. $C \cdot C(OH){<}^{C}_{C} \quad \rightarrow \quad C \cdot CH{<}^{C}_{C}.$
2. $C:C(OH) \cdot C \quad \rightarrow \quad C:CH \cdot C.$

1. Die Reduktion der tertiären Alkohole

erfolgt am sichersten über die Jodide hinweg oder direkt durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (vgl. Red. Gr. I, S. 135). Ähnlich wie die Phenole (siehe unten 2, S. 140) lassen sich auch tertiäre Alkohole durch **Erhitzen mit Zinkstaub** in Kohlenwasserstoffe überführen, weniger gut durch Natrium und Alkohol. Erhitzt man z. B. Linalool $C_{10}H_{18}O$ mit dem gleichen Gewicht Zinkstaub auf 220—230° 3½—4 Stunden lang, so erhält man glatt *Linaloolen* [3] $C_{10}H_{18}$. Auch Isoborneol $C_{10}H_{18}O$ geht ebenso bei 220° im Rohr in ein *Dihydrokamphen* $C_{10}H_{18}$ über, woraus, da nach Semmler sekundäre und primäre Alkohole nicht [4]) oder nur sehr träge reagieren, der Schluß gezogen worden ist, Isoborneol sei als tertiärer Alkohol anzusprechen [5]. Borneol reagiert nicht mit Zinkstaub.

Die Karbinole der Triphenylmethanreihe lassen sich bei zwei- bis dreistündigen Kochen ihrer **Eisessiglösung** mit geraspeltem **Zink** leicht und fast quantitativ zu Kohlenwasserstoffen reduzieren. Triphenylcarbinol wird so zu *Triphenylmethan* [6]. Oxytriphenylcarbinol gibt nach derselben Methode *Oxytriphenylmethan* [7]. **Zinn** bewirkt die gleiche Reduktion, wenn man zur alkoholischen Lösung des Karbinols immer kleine Mengen von Salzsäure hinzugibt, auch kann Triphenylbrommethan so sehr glatt zu *Triphenylmethan* reduziert werden [8]. Methoxylreiche Karbinole dieser Gruppe werden schon durch warmen **Alkohol** bei Gegenwart von Salzsäure zu Methanen reduziert [9].

Die Laktone der Triphenylkarbinolkarbonsäure (Phthaleïne) lassen sich in alkalischer Lösung durch Zinkstaub zu den zugehörigen Methanen,

---

[1]) Bucherer, B. 27, 1231 (1894). [2]) Neuberg, B. 35, 4014 (1902).
[3]) Semmler, B. 27, 2520 (1894).
[4]) Eine Ausnahme bildet der primäre Kuminalkohol, der glatt zu Zymol reduziert wird; vgl. I (S. 135). [5]) Semmler, B. 33, 776 (1900). Vgl. dagegen Bredt, Wüllnerfestschrift 1905, S. 117. [6]) Herzig und Wengraf, M. 22, 612 (1901).
[7]) Bistrzycki und Herbst, B. 35, 3137 (1902). [8]) Acree, B. 37, 616 (1904).
[9]) H. Kauffmann und Grombach, B. 38, 2702 (1905); Kauffmann und Fritz, B. 41, 4423 (1908).

den *Phtalinen*, reduzieren. Phtalophenon $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)_2\diagdown \\ \diagdown CO\text{———}\diagup\end{matrix}O$ kocht man mit konzentrierter Natronlauge, bis die Flüssigkeit auf Wasserzusatz klar bleibt und erhitzt dann einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden. Aus dem Filtrat fällen Säuren die *Triphenylmethankarbonsäure* $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Ganz analog geht Phenolphtaleïn in *Phenolphtalin*, Fluoresceïn in *Fluorescin* über [1].

Fluoran $O\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown O\text{—}\diagup\end{matrix}CO$ wird zur *Hydrofluoransäure* [2] $O\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ebenso Dichlorfluoran zur Dichlorsäure.

Die Fluorane gehen auch durch Jodwasserstoffsäure bei 150° in die Methanderivate über, Fluoresceïnchlorid z. B. in die Säure [3] $O\begin{matrix}\diagup C_6H_3Cl \diagdown \\ \diagdown C_6H_3Cl \diagup\end{matrix}CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Das Tribromfluoran wird aber durch alkalische Reduktionsmittel zugleich entbromt und liefert die obige *Hydrofluoransäure* [4]. Bei dem Versuche, 2,7-Dinitrofluoran zum *Diamidofluoran* zu reduzieren, wurde beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammon in der Wärme nur 2,7-*Dinitrohydrofluoransäure* erhalten [5].

Die Reduktion der tertiär hydroxylierten Chinabasen (Chinin, Cinchonin usw.) kann bewerkstelligt werden, ohne daß eine sonstige Veränderung des komplizierten Moleküls erfolgt. Man ersetzt die Hydroxylgruppe zunächst durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid durch Chlor und behandelt die Chlorverbindungen in verdünnter **essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung** bei gewöhnlicher Temperatur mit **Eisenfeile.** Nach 48 Stunden sind die Verbindungen chlorfrei. Cinchonin liefert *Desoxycinchonin* neben etwas *Cinchen* [6]

$$\underset{\text{Cinchonin}}{C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N} \rightarrow \underset{\text{Desoxychinchonin}}{C_9H_6N \cdot C_{10}H_{16}N}$$

Alkoholsäuren vom Typus der Benzilsäure werden folgendermaßen reduziert. 50 g Benzilsäure, 200 g Eisessig, 12 g Jodwasserstoffsäure (127°) und 12 g roter Phosphor werden eine Stunde erhitzt. Man filtriert heiß und fällt die neue Säure, *Diphenylessigsäure*, durch Wasser.

Ebenso wird die Diphenylenglykolsäure zur *Fluorenkarbonsäure* (9) reduziert [7].

$$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ \cdot \\ C_6H_4\diagup \end{matrix} C(OH) \cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ \cdot \\ C_6H_4\diagup \end{matrix} CH \cdot COOH$$

2. C:C(OH)·C → C:CH·C.

Bei Verbindungen phenolähnlicher Natur, die das Hydroxyl an einer Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, gelingt die Reduktion in verschiedener Weise. Durch alkalische Reduktion ist das jetzt leicht zugängliche Indoxyl bequem in *Indol* überführbar.

---

[1] Baeyer, B. 12, 644 (1879), A. 202, 52 und 80 (1880).
[2] Baeyer, A. 212, 350 (1882); R. Meyer und Hoffmeyer, B. 25, 1388 (1892).
[3] Baeyer, A. 183, 21 (1876), A. 212, 352 (1882).
[4] R. Meyer und Hoffmeyer, B. 25, 1388 (1892).
[5] R. Meyer und Friedland, B, 32, 2111 (1899).
[6] Königs, B. 28, 3145 (1895). [7] Klingemann, A. 275, 84 (1893).

Reduktion von Indoxyl zu Indol. Man erhitzt die Indoxylsäurenatronschmelze (aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Ätznatron) in der zehnfachen Menge Wasser unter Luftabschluß zum Sieden, um Indoxylsäure in Indoxyl zu verwandeln. In die 60—70° warme Lösung trägt man **Natriumamalgam** ein, bis eine Probe an der Luft nicht mehr blau wird. Dann sättigt man mit Kohlensäure und destilliert mit Wasserdämpfen, wobei das *Indol* kristallinisch übergeht[1]).

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \quad \\ \diagdown C(OH) \diagup\end{matrix}CH \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \quad \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}CH$$

Der analoge Übergang des Oxythionaphtens $C_6H_4\begin{matrix}\diagup S \diagdown \\ \diagdown C(OH) \diagup\end{matrix}CH$ in *Thionaphten* verläuft am besten in saurer Lösung.

Man löst ersteres in 10—15 Teilen **Eisessig** und kocht zwei Stunden mit überschüssigem **Zinkstaub** am Rückflußkühler; etwas Salzsäure beschleunigt den Prozeß. Hierauf macht man alkalisch und treibt mit Wasserdämpfen über[2]).

Eine der wirksamsten und auf die verschiedenartigsten Verbindungen anwendbare Methode der Sauerstoffentziehung ist die **Destillation** der betreffenden Verbindungen in Dampfform **über Zinkstaub** nach Baeyer. Phenoldampf über in einem Verbrennungsrohr erhitzten Zinkstaub geleitet, gibt reichliche Mengen *Benzol*, ebenso erhält man aus den Kresolen *Toluol*[3]). Anisol bleibt dagegen unverändert[4]). Mehrwertige Phenole werden ebenfalls glatt reduziert. Das Dioxydiphenyl aus Benzidin, wie das aus Diphenylin, liefern *Diphenyl*[5]), ebenso das Hexaoxydiphenyl aus Coerulignon[6]), wie das aus Ellagsäure[7]). Auch das *ms*-Oxyanthracen (Anthranol) ist so zu *Anthracen* reduzierbar[8]).

Ferner lassen sich hydroxylierte Basen durch trockne Destillation über Zinkstaub reduzieren. m-Oxydiphenylamin liefert viel *Diphenylamin*[9]), α-Methyl-γ-Oxychinolin gibt mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub *Chinaldin*[10]), Oxypyridin liefert *Pyridin*[11]).

Die Reduktion des γ-Anilinokarbostyrils zu *γ-Anilinochinolin* gelingt dagegen nur einigermaßen glatt bei der Zinkstaubdestillation in evakuierten Röhren[12]).

Aber auch noch auf anderem Wege lassen sich Phenolhydroxyle durch Wasserstoff ersetzen, so gelingt die Reduktion der Phenole beim Erhitzen mit **Phosphortrisulfid**, wobei daneben aber erhebliche Mengen von Phosphorsäureestern entstehen:

$$8\,C_6H_5 \cdot OH + P_2S_3 = 2\,C_6H_6 + 2\,PO(OC_6H_5)_3 + 3\,H_2S$$

Die Ausbeute an Benzol beträgt nur etwa $^1/_4$ des angewandten Phenols[13]). Phosphorpentasulfid liefert neben Thiophenolen viel Nebenprodukte, doch geht Thymol damit in *Zymol* über[14]); Karvakrol wird besser durch das Trisulfid, als durch das Pentasulfid zu *Zymol* reduziert[15]).

---

1) Vorländer und Apelt, B. 37, 1134 (1904).
2) Friedländer, Bezdrik und Königer, B. 41, 227 (1908).
3) Baeyer, A. 140, 295 (1866); Marasse, A. 152, 64 (1869).
4) Gräbe, A. 152, 66 (1869). 5) Döbner, B. 9, 130 (1876).
6) Liebermann, A. 169, 244 (1873). 7) Barth u. Goldschmiedt, B. 12, 1244 (1879).
8) Liebermann und Topf, B. 9, 1203 (1876).
9) Merz und Weith, B. 14, 2346 (1881). 10) Knorr, B. 16, 2596 (1883).
11) O. Fischer und Renouf, B. 17, 766 (1881).
12) v. Niementowski, B. 40, 4285 (1907). 13) Geuther, A. 221, 59 (1883).
14) Fittica, A. 172, 305 (1874). 15) Kekulé und Fleischer, B. 6, 1088 (1873).

Darstellung von Phosphortrisulfid. Man mischt 480 g Schwefel mit 310 g rotem Phosphor und trägt es portionsweise in einen erhitzten hessischen Tiegel ein, der, bis Reaktion eingetreten, jedes Mal sofort verschlossen wird. Die noch eben geschmolzene Masse des Trisulfids (Mol. Gew. 158) wird auf ein Eisenblech gegossen und nach dem Erkalten trocken aufbewahrt.

Die Reduktion mehrwertiger Anthrachinonphenole gelingt nach Schützenberger und Schiffert[1]) mit **Zinnoxydulnatron.**

Reduktion der Purpurins zu Purpuroxanthin. Man versetzt eine Lösung von Purpurin in überschüssiger heißer 10%iger Natronlauge so lange mit Zinnchlorür, bis die Lösung gelb aussieht, fällt dann mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure. löst ihn in Barytlauge, fällt die filtrierte Lösung wieder mit Säure und kristallisiert das erhaltene *Purpuroxanthin* aus Alkohol aus[2]).

CO OH, OH, CO OH (Purpurin) → CO, OH, CO OH (Purpuroxanthin)

Alizarin gibt ebenso, aber mit viel schlechterer Ausbeute *Monooxy-(2—?)anthrachinon*[3]). Reduziert man Purpurin in saurer Lösung durch **Zinkstaub und Eisessig,** so wird Hydroxyl in Stellung 2 herausgenommen und es bildet sich gleichzeitig ein weiteres Reduktionsprodukt des entstandenen *Chinizarins*, das durch Oxydation in *Chinizarin* übergeführt werden kann[4]).

Sogar der Ersatz eines methylierten Hydroxyls gelingt, wie neuerdings mehrfach beobachtet worden ist, allerdings nur unter besimmten Voraussetzungen, die bisher noch nicht genau präzisiert werden konnten. Es muß anscheinend eine Anhäufung von Methoxylen vorhanden sein, damit ein Teil davon herausreduziert werden kann. Reduziert man 3,4,5-Trimethoxybenzoylkumaran (I) mit **Natrium und Alkohol,** so erhält man *3,5-Dimethoxybenzylkumaran* (II)[5]):

I. CH_3O, CH_3O, OCH_3 — $CO \cdot C_6H_3$ <O, CH_2, CH_2> → II. CH_3O, OCH_3 — $CH_2 \cdot C_6H_3$ <O, CH_2, CH_2>

Behandelt man ähnlich Trimethylgallussäure (8 g) mit 15 g Natrium und Alkohol, bläst den Alkohol ab und säuert an, so fällt dabei *m-Methoxybenzoësäure* aus:

CH_3O, CH_3O, OCH_3, COOH → COOH, OCH_3

Methylsalizylsäure, Veratrumsäure, Asaronsäure werden nicht reduziert[6]).

---

[1]) Schützenberger und Schiffert, Bl. [2] 4, 12 (1865).
[2]) Nach Liebermann, A. 183, 214 (1876).
[3]) Liebermann und O. Fischer, B. 8, 975 (1875). A. 183, 216 (1876).
[4]) Bayer u. Co., D.R.P. 89027 (1896).
[5]) v. Kostanecki und Lampe, B. 41, 1327 (1908).
[6]) Semmler, B. 41, 1774 (1908).

IV. CHO ⟶ CH_2OH.

1. Reduktion einfacher aliphatischer Aldehyde.

Um aliphatische Aldehyde zu Alkoholen zu reduzieren, eignet sich **Natriumamalgam** oder **Zinkstaub und Eisessig**.

Reduktion aliphatischer Aldehyde mit Natriumamalgam. Man löst den Aldehyd, z. B. 10 g Butyraldehyd, in Wasser (250 g), fügt 1%iges Natriumamalgam (700 g) in Portionen von 100 g hinzu (etwas mehr als ein Mol. H_2) und hält die Lösung stets sauer. Dann destilliert man ab und behandelt das Destillat nochmals mit 300—400 g Natriumamalgam. Aus der klar filtrierten Lösung scheidet man den *Butylalkohol* durch Destillation ab. 100 g Butyraldehyd geben 80—90 g rohen *Butylalkohol*.

Ebenso lassen sich Valeraldehyd, Kapronaldehyd usw. reduzieren [1]).

Isobutylacetaldehyd wird in Eisessig gelöst mit Natriumamalgam reduziert, bis der Geruch nach dem Aldehyd verschwunden ist, die Lösung mit Wasser versetzt, das Öl abgehoben, mit Bisulfit ausgeschüttelt und dann destilliert. Es entsteht *Isohexylalkohol* [2]) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Das ungesättige Citronellal $C_{10}H_{18}O$ wird in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam zum ungesättigten Citronellol $C_{10}H_{20}O$ reduziert [3]).

Darstellung und Wirkung des Natriumamalgams. *Natriumamalgam erhält man bequem, wenn man in angewärmtes Quecksilber, das sich in einem Mörser befindet, Natrium in Stücken einträgt und diese mittels des Pistills, dessen Griff man zum Schutz vor herumspritzendem Metall durch ein Stück starke Pappe steckt, unter das Quecksilber drückt, bis die Vereinigung unter Feuererscheinung erfolgt (Abzug!). 1%iges Natriumamalgam ist dickflüssig, 1,25%iges breiartig, noch stärkeres fest und pulverisierbar. Es entwickelt mit Wasser langsam, nach Zusatz von Säure rascher Wasserstoff. 100 g 1%iges Amalgam liefern 0,0435 g Wasserstoff.*

Die höheren fetten Aldehyde werden am besten in Eisessig durch Zinkstaub reduziert, wobei die Essigester der Alkohole entstehen.

Reduktion durch Zinkstaub und Eisessig. Man löst z. B. Kaprinaldehyd $CH_3(CH_2)_8 \cdot CHO$ in Eisessig, behandelt portionsweise mit drei bis vier Teilen Zinkstaub und erhitzt eine Woche zum gelinden Sieden. Dann gießt man ab und fällt den *Decylessigester* aus, der beim Verseifen mit alkoholischem Kali primären Decylalkohol $CH_3(CH_2)_8 \cdot CH_2OH$ gibt.

Das Verfahren ist für alle Aldehyde verwendbar, Laurinaldehyd geht in *Dodecyalkohol* über, Palmitinaldehyd bei 12—14 tägiger Reduktion in *Hexadecylalkohol* [4]). Auch Phenylacetaldehyd ist auf diesem Wege vorteilhaft in Phenyläthylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ zu verwandeln [5]).

Sehr leicht gehen die Aldehyde, gerade wie die Ketone (vgl. VI, 1) nach der Methode von Sabatier und Senderens in Alkohole über (genaueres vgl. Reduktion, Gr. XIII, 2), bei Anwendung von **Nickel als Katalysator.** Leitet man die Dämpfe von Formaldehyd mit Wasserstoff gemischt über auf 90° erhitzes Nickel, so entsteht *Methylalkohol*, Acetaldehyd geht bei 80°, besser bei 140° in *Äthylalkohol* über, Propionaldehyd bei 100—145° in *Propylalkohol*,

[1]) Lieben und Rossi, A. 159, 70 und 150 (1871), A. 187, 135 (1877).
[2]) Rossi, A. 133, 180 (1865).
[3]) Dodge, Am. 1890, 456; Tiemann und Schmidt, B. 29, 906 (1896).
[4]) Krafft, B. 16, 1717 (1883). [5]) v. Soden u. Rojahn, B. 33, 1720 u. 3663 (1900).

Isobutyraldehyd bei 135—160° in *Isobutylalkohol* usf.[1]. Akroleïn liefert mit überschüssigem Wasserstoff bei 160° nur *Propionaldehyd*, keinen Propyl- oder Allylalkohol. Benzaldehyd gibt neben Spaltungsprodukten *Toluol*, aber keinen Alkohol[2]. Auch Pinakonbildungen sind beobachtet worden, besonders reichlich bei α-β- ungesättigten Aldehyden bei der Reduktion mit **verkupfertem Zink**, z. B. beim Krotonaldehyd[3].

2. Reduktion von Oxyaldehyden (Zuckerarten) und Aminoaldehyden.

Die Zuckerarten werden in möglichst neutraler oder schwach alkalischer Lösung durch **Natriumamalgam** zu mehrwertigen Alkoholen reduziert.

Reduktion von Arabinose zu Arabit. Man löst 13 g l-Arabinose in 200 Teilen Wasser und behandelt mit 3%igem Natriumamalgam in kleinen Portionen unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, um die Lösung möglichst neutral zu halten. Nach sechs Tagen sind 300 g Amalgam verbraucht, Fehlings Hösung wird dann nicht mehr reduziert. Man dampft die neutrale Lösung bis zur Kristallhaut ein und versetzt heiß mit 90%igem Alkohol, filtriert und engt ein, wobei aus der Lösung glänzende Kristalle von *l-Arabit* anschießen[4].

In ganz analoger Weise erfolgt die Reduktion der Hexosen zu *Hexiten*[5].

Um Osone (mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CHO$) zu *Ketonzuckern* (mit $\cdot CO \cdot CH_2OH$) zu reduzieren, sind alkalische Reduktionsmittel nicht verwendbar, leicht dagegen wirken **Zinkstaub und Essigsäure.**

Reduktion von Glukoson zu Fruktose. Man erwärmt einen Teil Glukoson mit 50 Teilen Wasser und zehn Teilen Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von drei Teilen Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbade, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der mit Alkohol aufgenommene filtrierte Rückstand wird nach dem Einengen mit Äther versetzt, wobei *Fruktose* als Sirup ausfällt. Ebenso wird Akroson in *i-Fruktose* verwandelt. Glyoxal, ebenso reduziert, scheint in *Glykolaldehyd* überzugehen[6].

Für die Reduktion von Aminoaldehyden dürfte die Reduktionsmethode mittels **Zinkstaub und konzentrierter Jodwasserstoffsäure** in Betracht kommen, die für Aminoketone brauchbar ist. (Vgl. Red. Gr. VI, 6.) Auch **Natriumamalgam** ist brauchbar.

Reduktion eines Aminoaldehyds. 10 g Triäthyl-aldehydoammoniumchlorid $(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CHO$ werden in 300 g Wasser gelöst und die stets schwefelsauer gehaltene Lösung im Verlauf von drei Stunden mit Natriumamalgam (aus 700 g Quecksilber und 12,75 g Natrium) behandelt. Am nächsten Tage gießt man vom Natriumsulfat ab und destilliert die flüchtigen Produkte erst aus saurer, dann aus alkalischer Lösung ab. Der alkalische Rückstand wird salzsauer gemacht und eingedampft, vom Kochsalz abfiltriert und schließlich nach weiterem Eindampfen mit absolutem Alkohol ausgezogen, woraus nach dem Verjagen des Lösungsmittels das salzsaure *Äthylcholin* $(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ kristalliert erhalten werden kann[7].

3. Reduktion aromatischer Aldehyde zu primären Alkoholen und Pinakonen.

Auch hier kann die Reduktion durch **Natriumamalgam** erfolgen, bei der Reduktion entstehen aber meist Nebenprodukte, *Pinakone*, die *Hydrobenzoine*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. Benzaldehyd liefert so *Benzylalkohol*[8]. Wirkt das Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von möglichst starkem Alkohol, so wird *Hydrobenzoin*

---

[1] Sabatier u. Senderens, C. r. 137, 301 (1903). [2] Dieselben, A. ch. [8] 4, 319 (1907). [3] Charon, C. r. 128, 736 (1899); Griner, A. ch. [6] 26, 369 (1892). [4] Kiliani, B. 20, 1234 (1887). [5] E. Fischer, B. 23, 375 (1890). [6] E. Fischer, B. 22, 94 ff. (1889). [7] Stoermer und Prall, B. 30, 1509 (1897). [8] Friedel, J. 1862, 263.

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ in größerer Menge gebildet, in einem erhitzten Gemisch von Aldehyd und Wasser dagegen mehr des stereoisomeren *Isohydrobenzoin* [1]. Die substituierten Benzaldehyde lassen diese Nebenprodukte ebenfalls in geringerem oder größerem Maße entstehen, so bilden sich aus p-Oxybenzaldehyd neben dem *p-Oxybenzylalkohol* [2]) in stets schwach schwefelsaurer Lösung die beiden *Oxyhydrobenzoine.* Piperonal liefert mit Natriumamalgam in siedender wässeriger Lösung neben den Hydropiperoinen *Piperonylalkohol,* der nach dem Abfiltrieren der ersteren in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt und ihr durch Äther entzogen wird [3]).

Bei der Einwirkung von **Acetylchlorid** auf die mit **Zinkstaub** versetzte ätherische Lösung der gleichen Menge Benzaldehyd bildet sich in lebhafter Reaktion *Hydrobenzoinacetat.* Man schüttelt mit Wasser, verdunstet den Äther und erhält das Produkt kristallinisch, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Daneben entsteht Benzoësäure [4]). Wendet man Benzoylchlorid statt Acetylchlorid an, so entsteht wesentlich *Isohydrobenzoinbenzoat* neben dem Isomeren [5]).

Ein Gemisch dieser beiden Glycole entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion des Benzaldehyds.

Elektrolytische Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin. Man löst Benzaldehyd (20 ccm) in 500 ccm einer 12—15 %igen Lösung von schwefligsaurem Kalium, gießt die Lösung in eine Thonzelle, in die man ein Platinblech von 65 qcm Oberfläche als Kathode bringt und umgibt die Zelle außen mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Bisulfitlösung. Bei 6—7 Volt Spannung und 0,8 Ampère scheiden sich in 24 Stunden 10—13 g eines Gemisches von *Hydro-* und *Isohydrobenzoin* ab [6]).

Zu einem ebensolchen Gemisch wird Benzaldehyd auch durch Alkohol bei längerer Sonnenbelichtung reduziert, und ebenso der Anisaldehyd, dieser aber besser in ätherischer Lösung [7]). In allen Fällen sind es nur die blauen und violetten, nicht aber die roten und grünen Strahlen, die diese Wirkung ausüben [8]).

Wie die hochmolekularen Fettaldehyde, so sind auch die aromatischen Aldehyde durch **Zinkstaub und Eisessig** zu Acetaten von Alkoholen reduzierbar. Benzaldehyd gibt bei zwölfstündigem Erhitzen leicht *Benzylacetat,* das durch Verseifen den Alkohol ergiebt. Die Oxyaldehyde geben aber im wesentlichen nur *Hydrobenzoine* [9]).

Eine sehr bequeme Darstellung der aromatischen Alkohole aus den Aldehyden gestattet die Reaktion von Cannizzaro, die besonders in der aromatischen Reihe recht glatt verläuft und die Alkohole und zugehörigen Säuren zu gleichen Teilen entstehen läßt. (Näheres s. Oxydationsmethoden Gruppe VI, 1 S. 23.)

V. CHO → CH_3.

In der Fettreihe dürfte die Reduktion der Aldehyd- zur Methylgruppe am besten verlaufen, wenn man sie zunächst in die Gruppe $CHCl_2$ überführt und diese, wie bei den entsprechenden Ketonderivaten, mit konzentrierter **Jodwasserstoffsäure** und rotem **Phosphor** reduziert. (Vgl. Red. Gruppe VIII, 1.)

[1]) Fittig und Ammann, A. 168, 70 (1873). [2]) Biedermann, B. 19, 2374 (1886).
[3]) Fittig und Remsen, A. 159, 138 (1871). [4]) Paal, B. 16, 636 (1883).
[5]) Paal, B. 17, 909 (1884). [6]) H. Kauffmann, Z. El. Ch. 2, 365 (1896).
[7]) Ciamician und Silber, B. 34, 1538 (1901).
[8]) Dieselben, R. A. L. [5] 11, II 145 (1902). [9]) Tiemann, B. 19, 355 (1886).

In der aromatischen Reihe ist m-Nitrobenzaldehyd zu dem sonst schwerer zugänglichen *m-Toluidin* reduzierbar, und zwar mit guter Ausbeute, wenn man den Aldehyd zunächst durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in m-Nitrobenzalchlorid überführt und dies in alkoholischer Lösung mit **Zinkstaub und Salzsäure** behandelt. Wenn nach eventuell mehrtägiger Einwirkung bei 10 bis 12 ⁰ Wasserzusatz keine Trübung mehr bewirkt, so erwärmt man, (nicht eher,) wobei jetzt die Substitution des Chlors durch Wasserstoff rasch vor sich geht. Zum Schluß wird Natronlauge zugegeben und das *m-Toluidin* mit Dampf abgeblasen [1]).

VI. CO ⟶ CHOH; CO ⟶ C(OH), Pinakonbildungen.

1. Aliphatische und alizyklische Ketone, nebst Pinakonbildungen.
2. Fettaromatische Ketone. (S. 147.)
3. Aromatische und heterozyklische Ketone. (S. 147.)
4. Pinakonbildungen bei fetten, fettaromatischen und aromatischen Ketonen (S. 148.)
5. Reduktion ungesättigter Ketone. (S. 149.)
6. Aminoketone. (S. 150.)
7. Ketonsäuren. (S. 151.)
8. Diketone und Chinone. (S. 152.)
9. Ketonalkohole. (S. 157.)

1. Reduktion aliphatischer und alizyklischer Ketone nebst Pinakonbildungen.

Die Bildung sekundärer aliphatischer oder alizyklischer Alkohole geling leicht in alkalischer Lösung; als Reduktionsmittel verwendet man **Natrium,** da man direkt oder auf die feuchte ätherische Lösung des Ketons einwirken läß oder **Natriumamalgam.** Zur Darstellung von *Isopropylalkohol* aus Aceton ver fährt man z. B. folgendermaßen. Wäßrige konzentrierte Pottaschelösung über gießt man mit 6—700 Teilen Aceton und trägt 200—250 Teile Natrium i kleinen Stücken ein, fraktioniert dann die obere Schicht und erhält daraus de Alkohol nebst 60—75 Teilen *Pinakon*, das als Nebenprodukt entsteht [2]):

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2.$$

Wäßrige Acetonlösung wird auch gut durch Natriumamalgam zu *Isopropy alkohol* reduziert. Nach dem Abdestillieren des Reaktionsproduktes entwässe man das Destillat durch Pottasche und führt den Alkohol in die feste Chlo kalziumverbindung über, die nach dem Trocknen durch Erhitzen zerlegt wird

Höhere Ketone löst man in Benzol und behandelt diese Lösung na Zugabe von Wasser mit Natrium, z. B. gelingt so die Reduktion des Methy isopropylketons [4]), besser noch in ätherischer Lösung.

Reduktion von Methylbutylketon. Man löst 150 g Methyl-sek.-Butylketon doppelten Volumen Äther, unterschichtet mit 250 ccm Wasser und trägt allmählich 75 g N

---

[1]) Widman, B. 13, 676; 14, 1403 und 2583 (1881).
[2]) Friedel und Silva, J. 1873, 340.
[3]) Friedel, A. 124, 327 (1862); Linnemann, A. 136, 38 (1865).
[4]) Münch, A. 180, 333 (1875).

trium in Portionen von 2 g ein unter tüchtigem Durchschütteln. Bei der Fraktionierung siedet die Hauptmenge bei 125—140° und stellt fast reines *Methyl-sek.-Butylkarbinol* dar, bei 230—260° das zugehörige *Pinakon*; beide sind durch Fraktionieren leicht rein zu erhalten[1]. Die Reduktion ist zu Ende, wenn eine Probe keine Bisulfitverbindung mehr gibt.

Pinakone werden stets daneben erhalten, doch bei der alkalischen Reduktion weniger, als in saurer Lösung. Manche aliphatischen Ketone, wie z. B. das Dibenzylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ lassen sich aber überhaupt nicht in saurer Lösung reduzieren. Man reduziert es in ätherischer Lösung durch Natrium, indem man statt mit Wasser besser mit Bikarbonatlösung unterschichtet[2]).

Alizyklische Ketone werden nach genau denselben Methoden reduziert. Cyklopentanon z. B. in mit Wasser vermischter ätherischer Lösung durch Natrium zum *Cyklopentanol*[3]). Auch mit **Natrium und absolutem Alkohol** ist die Reduktion ausführbar, so z. B. beim Suberon, das in *Suberol* übergeht[4]).

Fette wie alizyklische Ketone gehen beim Überleiten ihrer mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über **reduziertes erhitztes Nickel** sehr leicht und glatt in Alkohole über. Aceton liefert bei 115—125° *Isopropylalkohol*, Methyläthylketon bei 130° *Butanol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Diäthylketon *Pentanol*(-3) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei 130—140°, Methylisopropylketon bei 130—150° *Methylisopropylkarbinol* usf. Cyklohexanon liefert bei 170° glatt *Cyklohexanol*. Die Reaktionstemperatur wird etwas höher gewählt, als der Siedepunkt des Alkohols liegt. Genaueres über die Methode vgl. Red. Gr. XIII, 2[5]).

2. Reduktion fettaromatischer Ketone.

Fettaromatische Ketone werden am besten durch **Natrium** (die gleiche Menge) und **Alkohol** (zehnfache Menge) in der Siedehitze zu Karbinolen reduziert[6]).

Man versetzt nach der Reduktion mit Wasser, destilliert den Alkohol mit Glasperlenaufsatz ab, wobei etwas Styrol und gesättigter Kohlenwasserstoff mit übergehen, äthert den Rückstand aus und fraktioniert. Aus 20 g Acetophenon erhält man 8 g *Methylphenylkarbinol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$ neben hochsiedenden Ölen, aus 100 g Acetopseudocumol 60 g *Pseudokumylmethylkarbinol*, aus Aethylacetophenon $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ 80 % des zugehörigen Karbinols, aus Propionyltoluol 80 % *Tolyläthylkarbinol* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, aus Propionylanisol 60 % *Anisyläthylkarbinol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$.

Diese Methode dürfte allen älteren, insbesondere der Einwirkung von Natriumamalgam[7]), vorzuziehen sein. Nur Aluminiumamalgam dürfte sich noch empfehlen (vgl. unten Nr. 3).

3. Reduktion aromatischer und heterozyklischer Ketone.

Für die Reduktion rein aromatischen Ketone eignet sich, von gewissen Ausnahmen abgesehen, besonders das Verfahren mittels **Zinkstaub und Alkali**, auch im größeren Maßstabe.

Benzhydrol aus Benzophenon. 1 Teil Benzophenon in 10—20 Teilen Alkohol gelöst und mit 5—10 Teilen Zinkstaub sowie einigen Ccm. sehr konzentierter wäßriger Kalilauge versetzt, läßt man einige Tage an warmem Orte stehen. Dann sättigt man die Lösung

[1]) J. Wislicenus, A. 219, 309 (1883). [2]) Bogdanowska, B. 25, 1271 (1892).
[3]) Hentzschel, A. 275, 322 (1893). [4]) Markownikow, B. 26, Ref. 813 (1893).
[5]) Sabatier und Senderens, C. r. 137, 301 und 1025 (1903).
[6]) Klages und Allendorff, B. 31, 1003 (1898); B. 35, 2245 (1902).
[7]) Z. B. Emmerling und Engler, B. 6, 1006 (1873).

mit Kohlensäure, filtriert Zink und ausgeschiedene Salze ab und läßt die Lösung nach dem Einengen kristallisieren. Man erhält 60—80 % der Theorie an *Benzhydrol*[1]).

Aluminiumamalgam liefert mit aromatischen Ketonen, wie mit allen Ketonen, ebenfalls glatt *Hydrole*[2]).

Auch bei hoher Temperatur sind die Benzophenone durch **Alkohol** gut reduzierbar. 1 g Benzophenon mit 5 ccm absoluten Alkohol sechs Stunden auf 300—320° im Rohr erhitzt, ergibt glatt *Benzhydrol* neben Acetaldehyd; Fluorenon ebenso glatt *Fluorenalkohol*[3]). Das letztgenannte Keton wird aber am bequemsten durch **Zinkstaub und Ammoniak** in den Alkohol übergeführt.

Fluorenol aus Fluorenon. Man löst 20 g Fluorenon in 50 ccm Alkohol, versetzt mit 500 ccm konzentriertem Ammoniak und kocht unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniakgas mit einem Überschuß von Zinkstaub. Nach zwei Stunden filtriert man, wobei das Filtrat zu einer Gallerte schneeweißer langer Nadeln von *Fluorenalkohol* erstarrt[4]).

Für Ketone vom Typus des Michlerschen Ketons, des *Tetramethyldiaminobenzophenons*, eignet sich am besten **Natrium und Äthylalkohol**[5]) oder **Amylalkohol**[6]), wobei 70 % Ausbeute an *Tetramethyldiaminobenzhydrol* erhalten werden. **Natriumamalgam** ergibt das *Hydrol* in alkoholischer Lösung sogar quantitativ[7]).

Die Technik benutzt die für das Laboratorium weniger bequeme Methode der Reduktion durch Zinkstaub in amylalkolisch-alkalischer Lösung[8]).

Um Alloxan I in Dialursäure II überzuführen, bedient man sich entweder der **Schwefelwasserstoffs**, der in eine siedende Lösung des Ketons eingeleitet wird[9]) oder, was erheblich zweckmäßiger ist, einer stark **salzsauren Zinnchlorürlösung,** die mit der wässrigen Alloxanlösung zusammengebracht, nach 24-stündigem Stehen die *Dialursäure* ausfallen läßt[10]).

$$\text{I}\quad CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CO \longrightarrow \text{II}\quad CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CHOH.$$

4. Pinakonbildungen bei fetten, fettaromatischen und aromatischen Ketonen

Wie schon unter 1., S. 146 angegeben, entstehen immer bei der Reduktion der Ketone als Nebenprodukte Pinakone und zwar in der Fettreihe schon durch alkalische Reduktionsmittel in beträchtlicher Menge, während mit letzteren in der aromatischen Reihe die Pinakonbildung zuweilen ganz ausbleibt. Saure reduzierende Agentien bewirken hier und bei den fettaromatischen Ketonen diese Verkettung zweier Moleküle oft dagegen ganz glatt.

Um das einfachste Pinakon, das *Tetramethyläthylenglykol*, $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$ aus Aceton darzustellen, bedient man sich einer Modifikation der oben (Seite 146) beim Isopropylalkohol angegebenen Methode von Friedel.

Reduktion des Acetons zum Pinakon. Man läßt Aceton (100 ccm) auf 150 ccm Kalilauge von 30 % schwimmen, trägt allmählich 28 g **Natrium** ein und verdünnt, wenn die Einwirkung des Natriums sich verlangsamt, nach und nach mit Wasser. Der beim Fraktionieren des abgehobenen Öls bei 150—180° siedende Anteil läßt, mit wenig Petroläther ge-

[1]) Elbs, J. pr. 33, 184 (1886). [2]) Hans Wislicenus, J. pr. 54, 60ff. (1896).
[3]) Kerp, B. 28, 1476 (1895). [4]) Werner und Grob, B. 37, 2896 (1904).
[5]) Klages und Allendorff, B. 31, 1002 (1898).
[6]) Möhlau und Klopfer, B. 32, 2148 (1899).
[7]) Möhlau und Heinze, B. 35, 360 (1902).
[8]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 27032.
[9]) Liebig und Wöhler, A. 26, 276 (1838). [10]) Baeyer, A. 127, 13 (1863).

waschen, reines Pinakon zurück. Der Petroläther, mit wenig Wasser geschüttelt, scheidet den gelösten Teil des Pinakons als reines Hydrat $C_6H_{14}O_2 \cdot 6\,H_2O$ ab. Ausbeute etwa 110 g Pinakon aus 1 kg Aceton[1]).

Acetophenon liefert mit **Natriumamalgam** in verdünnten Alkohol reduziert, im Wesentlichen *Acetophenonpinakon*[2]). Ebenso die Homologen, die auch bei der Einwirkung von **Zinkstaub und alkoholischem Kali** sich bilden, z. B. *Isopropylphenylpinakon* aus Isopropylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$[3]). Gut gelingt auch die Reduktion fettaromatischer (nicht fetter) Ketone zu Pinakonen durch **Zinkstaub und Eisessig** bei 100°[4]), eine Methode, die bei rein aromatischen Ketonen nahezu quantitative Ausbeute ergibt.

Benzpinakon aus Benzophenon. Man reduziert z. B. 1 Teil Benzophenon mit 9 Teilen Zinkspänen, 8 Teilen Eisessig und 2 Teilen Wasser eine Viertelstunde bei mäßigem Erwärmen, wonach das schwer lösliche *Benzpinakon* in einer Ausbeute von 92% auskristallisiert[5]).

Auch bei der elektrolytischen Reduktion der Ketone in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge bilden sich *Pinakone*. Acetophenon gibt so *Acetophenonpinakon*, Benzil *Benzoinpinakon*[6]) $(C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(C_6H_5)(OH)-)_2$.

Endlich sei noch erwähnt, daß reinaromatische, langsamer die fettaromatischen Ketone durch absoluten Alkohol bei direkter Sonnenbestrahlung in Pinakone übergehen. Benzophenon (4 g) nahezu quantitativ in *Benzpinakon* (3,6 g) $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (C_6H_5)_2$. Alloxan liefert ebenso das zugehörige Pinakon (?) Alloxantin[7]). Letzterer Vorgang kann auch durch verschiedene andere Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Phenylhydrazin usw., bewirkt werden.

Daß isozyklische Ketone ebenfalls, oft am besten durch Natrium in ätherischer Lösung, Pinakone bilden, ist bereits unter 1. erwähnt. Kampherphoron gibt so z. B. *Kampherphoronpinakon*[8]).

5. Reduktion ungesättigter Ketone.

Bei der Einwirkung schwachwirkender Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, werden α-β-ungesättigte Ketone nicht in Alkohole übergeführt, sondern nur an der Doppelbindung reduziert. (Vgl. Red. Gr. XIII, 5.) Stärkere Mittel reduzieren wohl die Ketogruppe, bewirken aber auch eine gleichzeitige Lösung der Doppelbindung, so daß ein gesättigter sekundärer Alkohol entsteht.

So liefert Karvon mit **Natrium und Alkohol** *Dihydrokarveol* (Formeln s. u.)[9]).

Die Reduktion zum gesättigten Alkohol gelingt häufig sehr gut durch Einwirkung von Natrium auf die feuchte ätherische Lösung des Ketons; so geht z. B. das Δ^2-Isopropylhexenon in *Isopropylhexanol* über[10]):

CO (Ring mit C_3H_7) ⟶ CHOH, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, $CH \cdot C_3H_7$

[1]) Thiele, B. 27, 455 (1894).
[2]) v. Buchka, B. 10, 1714 (1877).
[3]) Claus, J. pr. 46, 481 (1892).
[4]) Elbs und Schmitz, J. pr. 51, 591 (1895).
[5]) Zagumenni, B. 14, 1402 (1881).
[6]) Kauffmann, Z. El. Ch. 4, 461 (1898).
[7]) Ciamician und Silber, B. 33, 2912 (1900); 34, 1537 (1901); 36, 1575 (1903).
[8]) Kerp, A. 290, 143 (1896).
[9]) Wallach, A. 275, 111 (1893).
[10]) Wallach, A. 359, 283 (1908).

Ebenso liefert Mesityloxyd *Methylisobutylkarbinol* [1])

$$(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Benzalaceton geht durch **Natriumamalgam** in einen *Phenylbutylalkohol* über [2]).

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Auf direktem Wege gelingt es nicht, die Karbonylgruppe allein zu reduzieren und die Doppelbindung zu erhalten, wohl aber auf dem Umwege über die Oxime, indem man diese reduziert und in den erhaltenen primären Aminen die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt. (Vgl. Red. Gruppe XIV, 3.)

Befindet sich dagegen die Doppelbindung nicht in α-β-Stellung, sondern um ein oder mehrere Kohlenstoffatome entfernt, so wird nur das Karbonyl angegriffen, und die Doppelbindung bleibt intakt. So liefert z. B. Methylheptenon $(CH_3)_2 C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol behandelt das *Methylheptenol* [3]) $(CH_3)_2 C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Bei dem oben angeführten Übergang des Karvons in *Dihydrokarveol* bleibt daher die eine Doppelbindung völlig unverändert:

```
        C · CH3                        CH · CH3
   CH //    \ CO                 CH2 /     \ CHOH
   CH2 \    / CH2     ——→        CH2 \     / CH2
         CH                             CH
         |                              |
   CH2 : C · CH3                 CH2 : C · CH3
      Karvon                      Dihydrokarveol
```

Die angeführten Beispiele ließen sich um zahlreiche vermehren [4]).

6. Reduktion von Aminoketonen.

Die Reduktion von Aminoketonen zu Aminoalkoholen gelingt in sehr verschiedener Weise. p-Aminoacetophenon wird in wäßrigem Alkohol durch **Natriumamalgam** zu *Aminophenylmethylkarbinol* reduziert [5]) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_3$ und ebenso geht das Vinyldiacetonamin in das entsprechende in zwei Formen auftretende *Vinyldiacetonalkamin* $\begin{matrix} CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 C \cdot NH — CH(CH_3) \end{matrix}$ über [6]).

Bei gewissen Basen kann durch dies Mittel indessen zuweilen auch Spaltung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eintreten, so zerfällt das Piperidoaceton $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ in saurer wie alkalischer Lösung durch Natriumamalgam in *Piperidin* und *Isopropylalkohol* [7]).

Manche Aminoketone werden sehr gut durch **Zinkstaub** und **konzentrierte Jodwasserstoffsäure** zu Aminoalkoholen reduziert [8]).

Tropinon wird durch Reduktionsmittel entweder zu *Pseudotropin*, dem stabilen, oder zu *Tropin*, der labilen geometrisch isomeren Form des Alkohols reduziert.

---

[1]) Kerp, A. 290, 148 (1896). [2]) Engler und Leist, B. 6, 235 (1873).
[3]) Wallach, A. 275, 171 (1893).
[4]) z. B. Knoevenagel, A. 289, 143 (1896); 297, 182 (1897).
[5]) Rousset, Bl. [3] 11, 321 (1894). [6]) Harries, B. 29, 2731 (1896).
[7]) Stoermer und Dzimski, B. 28, 2220 (1895).
[8]) Willstätter und Iglauer, B. 33, 1174 (1900).

Während man erstere durch die gewöhnlichen Reduktionsmittel erhält, entsteht letztere, wenn man Tropinon (10 g) in 120 g Jodwasserstoffsäure (1,96) löst und bei 0° mit 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen behandelt, wobei daneben noch eine weitergehende Reduktion zu *Tropan* stattfindet.

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad NCH_3 \; CO \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ \text{Tropinon} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad NCH_3 \; CHOH \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ \text{Tropin} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\ | \quad NCH_3 \; CH_2 \\ CH_2 - CH - CH_2 \\ \text{Tropan} \end{array}$$

Für die Ketone der Pyridinreihe scheint **Natriumäthylat und Zinkpulver** ein recht geeignetes Reduktionsmittel zu sein.

Reduktion von Phenylpyridylketon zum Karbinol. Man versetzt 8 g α- oder γ-Phenylpyridylketon mit einer Lösung von 6 g Natrium in absolutem Alkohol und kocht mit 10 g Zinkstaub drei bis vier Stunden am Rückflußkühler. Danach filtriert man und fällt das *Phenylpyridylkarbinol* mit Wasser aus, das durch Lösen in Säuren von neutralen Produkten getrennt wird[1]).

Um das empfindliche Methylaminoacetobrenzkatechin zum zugehörigen Alkohol $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_3(OH)_2$ zu reduzieren, wird es in genau durch Schwefelsäure neutralisierter Lösung mit **Aluminiumspänen** und 1 %iger **Merkurisulfatlösung** drei bis vier Stunden behandelt, was einer Reduktion durch Aluminiumamalgam gleichkommt. Die Reduktion kann auch durch Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden[2]).

7. Reduktion von Ketonsäuren.

Ketonsäuren werden gut durch **Natriumamalgam** zu Alkoholsäuren reduziert. Lävulinsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ z. B. durch Erhitzen mit Natriumamalgam in angesäuerter Lösung zu *Valerolakton*[3]) $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ (CH und COO durch einen Bindungsstrich verbunden).

Ebenso wird Oxalessigester in schwefelsaurer Lösung zu *Aepfelsäureester* reduziert[4]), doch gelingt die Reduktion viel besser mit **Aluminiumamalgam**, indem man Oxalessigester $COOR \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$ in fünf bis zehn Teilen Äther löst und mit Aluminiumamalgam behandelt, bis eine Probe in Alkohol keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Man erhält so 80 % Ausbeute an *Aepfelsäureester*[5]) $COOR \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOR$.

Darstellung des Aluminiumamalgams. *Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser abgespült. Sodann läßt man darauf ein bis zwei Minuten lang eine 1/2 %ige Sublimatlösung einwirken und wiederholt beide Operationen nochmals. Danach spült man sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt das aktivierte Aluminium unter leichtsiedendem Petroläther auf. Es zersetzt sich mit geringen Mengen von Wasser stürmisch nach:* $Al(27) + 3HOH(54) = Al(OH)_3 + 3H$[6]).

Auch in alkalischer Lösung gelingt die Reduktion mit Natriumamalgam gut. Acetoglutarsäure liefert glatt nach dem Ansäuern des Reaktionsproduktes *δ-Kaprolakton-γ-Karbonsäure*[7]).

$$\begin{array}{l} COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \quad CH_3 \cdot CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ \quad CH_3 \cdot CH \text{———————} O \end{array}$$

1) Tschitschibabin, B. 37, 1371 (1904).
2) Höchster Farbwerke, D.R.P. 157300 (1904). 3) Wolff, A. 208, 104 (1881).
4) W. Wislicenus, B. 24, 3416 (1891); B. 25, 2448 (1892).
5) Hans Wislicenus, J. pr. 54, 60 (1896).
6) Hans Wislicenus und L. Kaufmann, B. 28, 1325 (1895).
7) Fichter, B. 29, 2368 (1896).

Genau so geht die Ketoisokamphoronsäure in das Lakton der α-Oxyisokamphoronsäure und die Pinoylameisensäure in Oxyhomopinsäure über[1]).

m-Benzoylbenzoësäure läßt sich zu *m-Benzhydrylbenzoësäure* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ reduzieren, wenn man sie mit Natriumamalgam und so viel Wasser behandelt, daß sich gerade alles löst. Nach 24 Stunden fällt das Natriumsalz der neuen Säure aus[2]). o-Benzoylbenzoësäure wird durch fünf- bis sechstägiges mäßiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit **Zink und Salzsäure** zur *o-Benzhydrylbenzoësäure* reduziert[3]). Auch mit Zink und Eisessig läßt sich die Reduktion bewirken, beim Erkalten kristallisiert das *Lakton* der Oxysäure aus[4]).

8. Reduktion von Diketonen und Chinonen.

Während Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ und seine Homologen, z. B. Acetylpropionyl, bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in der Kälte *Pinakone* liefern, entsteht bei der Reduktion mit **granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure** in der Hitze in sehr guter Ausbeute ein *Ketonalkohol*, z. B. *Dimethylketol* $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$[5]). Analog geht Benzil durch Behandeln mit **Eisenfeile und Essigsäure** oder auch mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in *Benzoin* über, wobei daneben aber auch *Desoxybenzoin* entsteht[6]). Furil liefert mit **Natriumamalgam** zunächst *Furoin*, das aber dann weiter verändert wird[7]). Benzil wird in alkoholischer Lösung durch **Natriumhydrosulfit** sehr glatt in *Benzoin* umgewandelt[8]).

Behandelt man Diketone nach der Methode von Sabatier und Senderens, indem man ihre Dämpfe über erhitztes **reduziertes Nickel** leitet (vgl. Gruppe XIII, 2), so beobachtet man bei fetten und aromatischen Körpern ein sehr verschiedenes Verhalten. Während Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bei 220—230° *Dibenzyl* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ liefert, und analog Benzoylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bei 200° bis zu 80% *n-Butylbenzol* $C_6H_5(CH_2)_3CH_3$, geht Diacetyl bei 140—150° in ein Gemisch von gleichen Teilen *Dimethylketol* und *Dimethyläthylenglykol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ über. Acetylaceton wird bei 150° teilweise in *Aldehyd* und *Aceton* gespalten

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2 = CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3,$$

25% des Diketons gehen aber in das *Pentanolon* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ über. Acetonylaceton liefert bei 190° vollständig das zugehörige *Glykol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, das sofort in das Oxyd $CH_3 \cdot \underset{|}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot CH_3$ (die beiden CH-Gruppen durch O verbunden) umgewandelt wird[9]).

Behandelt man das alizyklische p-Diketohexamethylen mit **Natriumamalgam**, und zwar unter fortwährendem **Durchleiten von Kohlensäure**, so entsteht der disekundäre Alkohol *Chinit*[10])

$$CO\left\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO \longrightarrow CHOH\left\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\right\rangle CHOH$$

[1]) Baeyer, B. 29, 2792 und 2789 (1896). [2]) Senff, A. 220, 238 (1883).
[3]) Zincke, A. 161, 102 (1872); Rotering, J. 1875, 596. [4]) Ullmann, A. 291, 23 (1896).
[5]) v. Pechmann u. Dahl, B. 23, 2421 (1890); Diels u. Stephan, B. 40, 4336 (1907).
[6]) Zinin, A. 119, 177 (1861). [7]) E. Fischer, A. 211, 221 (1882).
[8]) Grandmougin, J. pr. 76, 137 (1901). [9]) Sabatier u. Mailhe, C. r. 144, 1086 (1907).
[10]) Baeyer, B. 25, 1038 (1892).

Die gleiche Verbindung entsteht aus Chinon nach dem Verfahren von abatier und Senderens unterhalb 190°, während zwischen 190 und 200° nter Wasserstoffabspaltung *Hydrochinon* und bei noch höherer Temperatur *Phenol* und *Benzol* gebildet werden[1]).

Über die Reduktion des Triketohexamethylens (Phlorogluzins) zum *Phloro-luzit* vgl. Gruppe XIII, 8.

Die Diketone neigen bei einer bestimmten Stellung der Karbonylgruppen ı intramolekularer Pinakonbildung. Behandelt man Diacetyl-entan (I) in ätherischer Lösung nach Zusatz von konzentrierter Natronlauge mit nem großen Überschuß (25—30 Atome) von **Natrium** unter Abkühlung, so thält der Äther *Dioxydimethylheptamethylen* (II) neben dem *disekundären lkohol*[2]):

$$\text{I}\ CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow \text{II}\ CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3\end{matrix}\right.$$

In ähnlicher Weise liefern 1,5- und 1,6-Diketone in wäßrigem Alkohol it **Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd** oder mit **Zinkstaub** ıd **konzentrierter Essigsäure** ringförmige Pinakone, die auch in wäßrig-herischer Lösung durch Natrium oder noch glatter in **alkoholischer Lösung** ırch **Aluminiumamalgam** entstehen.

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\cdot C(OH)-CH_2\\ |\\ C_6H_5\cdot C(OH)-CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$$

1,3-Dibenzoylpropan — Diphenyldioxypentamethylen

Benzaldiacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ liefert benso *Triphenyldioxypentamethylen*[3]).

Um Ketonfarbstoffe wie Indigo und seine Analoga in Leuko-erbindungen überzuführen, können verschiedene Reduktionsmittel in An-endung kommen. **Zinkstaub und Alkali** (in der Praxis gewöhnlich Kalk)[4]), **isenvitriol und Kalk**[5]) und **Hydrosulfit** $Na_2S_2O_4$ [6]) oder, was dasselbe ist, **nkstaub und Bisulfit.** Außer diesen für die Praxis verwendbaren Methoden önnen arsenige Säure, Zinnoxydul oder Glukose bei Gegen-art von Alkali benutzt werden.

Zur **Reduktion von Indigo zu Indigweiss** in Lösung bringt man 100 g Zinkstaub t 1 l Bisulfitlauge (32° Bé) zusammen und fügt nach 1/4 Stunde zu der sich erwärmenden schung, welche das entstandene Hydrosulfit enthält, 200 g reinen Indigo und 3 l Kalk-ch (enthaltend 600 g gebrannten Kalk). Danach füllt man mit Wasser von 75° auf 9 l auf[7]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ NH\end{matrix}\right\rangle C\cdot C\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

In kristallisierter Form erhält man *Indigweiß* sehr leicht, wenn man fein teilten Indigo in Alkohol aufschlämmt und zur siedenden Flüssigkeit eine wäßrige Lösung n käuflichem Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) hinzugibt, wobei rasch Entfärbung eintritt. Das fäß erfüllt sich mit fast weißen Kristallen von *Leukoindigo*, den man bei Luftabschluß

---

[1]) Sabatier und Mailhe, C. r. 146, 457 (1908).
[2]) Perkin und Kipping, Soc. 59, 218 (1891).
[3]) J. Wislicenus, A. 302, 191ff. (1898); Japp und Michie, Proc. 17, 173 (1901); C. 1901, II, 406. [4]) Seit 1845 bekannt.
[5]) Seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt.
[6]) Schützenberger und Lalande, Bl. [2] 20, 7 (1873); C. 1873, 735.
[7]) Nach „Indigo rein B. A. S. F." Badische Anilin- und Sodafabrik, S. 86.

filtriert und auswäscht. Nach dieser eleganten Methode ist die Verbindung sehr leicht rein darstellbar[1]). In ähnlicher Weise kann Indigweiß auch technisch in haltbarer Form dargestellt werden, indem man die heiße alkoholische Lösung im Vakuum verdunsten läßt[2]).

Darstellung, Eigenschaften und Wirkungswert des Natriumhydrosulfits[3]). *Hydroschweflige Säure bez. ihr Natriumsalz bildet sich beim Eintragen von Zinkstaub in schweflige Säure bez. Bisulfitlauge, welch letztere eine vollständige Ausnutzung nur bei Gegenwart von freier schwefliger Säure erleidet, gemäß:*

$$\underset{208}{2NaHSO_3} + \underset{64}{SO_2} + \underset{65}{Zn} = (\underset{174}{Na_2S_2O_4},\ \underset{145}{ZnSO_3}) + H_2O.$$

Versetzt man die Lösung dann mit Kalkmilch, so wird Zn, Ca und schweflige Säure niedergeschlagen, und das Filtrat enthält nur Natriumhydrosulfit, das durch Kochsalz ausgesalzen und als Salz der Formel $Na_2S_2O_4$, $2H_2O$ (210) erhalten werden kann.

Zur Darstellung[4]) *versetzt man 1 l Bisulfitlauge (ca. 40° Bé) mit 1,64 kg 10 %iger Schwefligsäurelösung und dann mit 228 g Zinkstaub. Unter stetigem Rühren gibt man zu der sich stark erwärmenden Lösung so viel Eis, daß die Temperatur nicht über 40° steigt, und fügt nach einer Stunde 950 ccm Kalkmilch (enthaltend 205 g CaO) hinzu und kann nach zwei Stunden vom Bodensatz absaugen. Um Oxydationen zu vermeiden, arbeitet man am besten in einer Leuchtgas- oder Kohlensäureatmosphäre. Die hiernach gewonnene Lösung (ohne Eis = 3,6 l) enthält ca. 440 g $Na_2S_2O_4$.*

Ein Zusatz von Natronlauge erhöht die Haltbarkeit sehr; freie Säuren zersetzen die hydroschweflige Säure, ehe sie wirksam wird.

Da die Reduktion mit Hydrosulfit im wesentlichen nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O = H_2 + 2NaHSO_3$$

verläuft[5]), *so reduziert 1 Mol. Hydrosulfit gerade 1 Mol. Indigo zu Indigweiß, wonach am besten der Gehalt ermittelt wird. Man löst zu diesem Zwecke 1 g reinen Indigo innerhalb von 5—6 Stunden bei 40—50° in 6 ccm Schwefelsäuremonohydrat sorgfältig völlig auf, füllt zum Liter auf und läßt zu 100 ccm davon aus der Bürette von der Hydrosulfitlösung zufließen, bis Braunfärbung eintritt*[6]). *Die dafür nötige Hydrosulfitmenge beträgt 0,0665 g. Von obiger Lösung werden je nach der Verdünnung durch das Eis 0,5—1 ccm verbraucht*[7]).

Auch durch die berechnete Menge **Titantrichlorid** (vgl. Gr. XVII, 10) ist Indigo leicht reduzierbar[8]) und ebenso durch Erhitzen mit **Zinkstaub und** etwas **Chlorkalzium** in alkoholischer Lösung[9]).

Halogenierten Indigo reduziert man durch alkalische Indigweißlösungen, wobei Indigo ausfällt und Leukohalogenindigo in Lösung geht[10]). In ähnlicher Weise läßt sich Thioindigorot $C_6H_4\langle{}^{S}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{S}_{CO}\rangle C_6H_4$ durch Oxythionaphten zur Leukoverbindung reduzieren[11]), besser allerdings, und zwar quantitativ, durch Titantrichlorid[12]).

Über die Reduktion von Indigo zu *Diacetylindigweiß* sowie zu *Tetraacetylindigweiß* mittels Zinkstaub und Acetanhydrid vgl. Liebermann[13]) und diese Gruppe, 8 w. u. S. 156.

[1]) Grandmougin, J. pr. 76, 141 (1907).
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 204568 (1908).
[3]) Nach Bernthsen und Bazlen, B. 33, 126 (1900).
[4]) Vorschrift umgerechnet nach D.R.P. 112483 (1900), Badische Anilin- und Sodafabrik.
[5]) Franzen und Stieldorf, J. pr. 76, 467 (1907).
[6]) Nach „Indigo rein B. A. S. F.“ S. 80.
[7]) Nach Versuchen von Stoermer und Neckel, Privatmitteilung.
[8]) Knecht, B. 36, 168 (1903).
[9]) Binz und Rung, Z. Ang. 1900, 416.
[10]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 176617 (1906).
[11]) Kalle u. Co., D.R.P. 196501 (1908).
[12]) Knecht u. Hibbert, B. 40, 3819 (1908).
[13]) Liebermann, B. 21, 442 Anm. (1888); 24, 4130 (1891).

Karbindigo geht in alkoholischer Suspension durch **alkoholisches Schwefelammon** in *Leukokarbindigo*, ein gelbes Kristallpulver, über[1]).

Indigkarmin (Indigosulfosäure) kann man auch reduzieren durch ein Gemisch von **schwefliger Säure** (oder Bisulfit) **und Ameisensäure.** Die Reduktion, die die einzelnen Stoffe nicht oder viel langsamer bewirken, beruht auf der Bildung von Hydrosulfit[2]):

$$HCOOH + 2\,H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2\,H_2O + CO_2$$
$$HCOONa + 2\,NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3$$

Die Reduktion der Chinone zu *Hydrochinonen* gelingt wohl immer durch **schweflige Säure,** mehr oder weniger leicht.

Reduktion von Chinon zu Hydrochinon. Man suspendiert das sehr fein gepulverte Chinon in Wasser und leitet zur Reduktion des Chinons, die über das schwarzgrüne *Chinhydron* führt, Schwefeldioxyd bis zur völligen Lösung und Entfärbung ein. Dann schüttelt man die Lösung mit Äther aus, woraus farbloses *Hydrochinon* beim Verdunsten hinterbleibt, das eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle und schwefliger Säure aus Wasser umzukristallisieren ist[3]).

In derselben Weise lassen sich auch alle Substitutionsprodukte des Chinons reduzieren, Chloranil (Tetrachlorchinon) freilich erst bei zwei- bis dreimaligem Sättigen seiner wäßrigen Suspension mit Schwefeldioxyd nach Zwischenräumen von 24 Stunden[4]). Zuweilen ist es zweckmäßig, das betreffende Chinon unter Zusatz von etwas Alkohol mit der schwefligen Säure im Rohr auf 100° zu erwärmen[5]).

Auch andere Reduktionsmittel können mit Vorteil verwandt werden. Chloranil läßt sich gut durch Erhitzen mit **rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure** (von 50%) auf dem Wasserbade in *Tetrachlorhydrochinon* überführen[6]); die Reduktion der Chinone erfolgt aber auch schon durch überschüssiges alkalisches **Hydroxylamin** unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, eine Methode, die bei allen Chinonen anwendbar erscheint[7]). Diphenochinon wird auch durch salzsaures Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung zu *Diphenol* reduziert, ein Vorgang, der noch leichter bei der Einwirkung von **Phenylhydrazin** stattfindet[8]). **Starkes Belichten** in absolut alkoholischer oder feucht-ätherischer Lösung führt ebenfalls die Bildung von *Hydrochinon* aus Chinon herbei[9]).

Ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Chinone stellt das oben erwähnte jetzt käufliche **Natriumhydrosulfit** dar. Versetzt man die bei der Oxydation des Anilins erhaltene Chinonlösung mit einer Auflösung von Hydrosulfit, bis bleibender Geruch nach schwefliger Säure auftritt, filtriert vom Anilinschwarz ab und äthert aus, so erhält man dieselbe Ausbeute an *Hydrochinon* wie beim Einleiten von Schwefeldioxyd, aber das Verfahren ist bequemer. Ebenso gibt β-Naphtochinon *β-Naphtohydrochinon*, Phenanthrenchinon *Phenanthrenhydrochinon*, und diese Methode ist der Reduktion mittels Phenylhydrazin oder **Schwefelwasserstoff**[10]) noch vorzuziehen[11]).

[1]) Gabriel und Colman, B. 33, 997 (1900). [2]) Kapf, D.R.P. 175582 (1906).
[3]) Nietzki, A. 215, 127 (1882). [4]) Bouveault, C. r. 129, 55 (1899).
[5]) Nef, A. 237, 18 (1887). [6]) Gräbe, A. 263, 29 (1891).
[7]) Goldschmidt, B. 17, 213 (1884); vgl. auch Valeur, A. ch. [7] 21, 500 (1900).
[8]) Willstätter und Kalb, B. 38, 1236 (1905).
[9]) Ciamician und Silber, B. 34, 1530 (1901).
[10]) J. Schmidt und Kämpf, B. 35, 3125 (1902).
[11]) Grandmougin, J. pr. 76, 137 ff. (1907).

Um Anthrachinon zu *Oxanthranol* zu reduzieren:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 \left(\text{bz. } C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4\right),$$

erhitzt man einen Teil des vorher mit Alkohol angeriebenen Chinons mit zwei Teilen **Zinkstaub** und 30 Teilen 50%iger **Natronlauge** eine halbe bis eine Stunde. Man filtriert dann und fällt die leicht oxydable Verbindung bei Luftabschluß durch eine Säure[1]).

Um diese leicht veränderlichen Reduktionsprodukte des Anthrachinons und seiner Hydroxylderivate abzufangen, hat Liebermann[2]) ein besonderes Verfahren angewandt, das in der gleichzeitigen Verwendung von **Zinkstaub, Essigsäureanhydrid** und **Natriumacetat** besteht, wobei direkt *Acetylderivate des Oxanthranols* (bz. des *Anthrahydrochinons*) entstehen, ein Verfahren, das auch bei allen leicht oxydablen Leukoverbindungen von Farbstoffen anwendbar ist.

Darstellung von Diacetyloxanthranol. Man erhält die Verbindung bei kurzem Aufkochen von 1 Teil Anthrachinon mit 10—15 Teilen Acetanhydrid, 2 Teilen Natriumacetat und 3 Teilen Zinkstaub und kristallisiert sie mehrmals aus Eisessig um.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OAc)\\|\\C(OAc)\end{matrix}\rangle C_6H_4$$

Analog verhält sich Anthragallol, Anthraflavinsäure u. a.

Sehr glatt und bequem wird das Anthrachinon durch Natriumhydrosulfit zu *Oxanthranol* reduziert[3]).

Darstellung von Oxanthranol aus Anthrachinon. Man suspendiert das fein verteilte Keton in der zehnfachen Menge Alkohol und kocht mit wäßriger Hydrosulfitlösung, wobei die gelbe Farbe des Chinons in die gelbgrüne des *Oxanthranols* übergeht. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag ist vollkommen in Alkali löslich, worin er sich rasch oxydiert.

Bei Verwendung von **Zinkstaub und Ammoniak** bildet sich aus Anthrachinon vorwiegend *Dihydroanthranol* (I), das leicht in Anthracen übergeht (vgl. Gruppe IX, 1), oder bei Verwendung noch anderer Reduktionsmittel *Anthranol* (II)

$$\text{I } C_6H_4\langle\begin{matrix}CHOH\\CH_2\end{matrix}\rangle C_6H_4 \quad \text{II } C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_4,$$

ein Übergang, der durch **Jodwasserstoff und Phosphor**[4]) oder besser durch **Zinn in Eisessiglösung** bewirkt wird.

Man versetzt 10 g Anthrachinon in 500 g siedendem Eisessig mit 25 g Zinn und etwas rauchender Salzsäure (10 ccm); nach einer Viertelstunde gießt man in salzsäurehaltiges Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene *Anthranol* (80%) aus Eisessig um. Daneben bilden sich kleine Mengen von *Bianthryl*, um so mehr, je mehr Zinn und Salzsäure verwandt wird[5])

Ohne die kleine Beimengung des Bianthryls erhält man *Anthranol* bei der Reduktion des Anthrachinons **in Schwefelsäure** (66 Bé.) **durch Eintragen von Aluminiumbronze** bei 30 bis höchstens 40°. Die zuletzt fast farblose Lösung gießt man in viel Wasser, kocht auf und filtriert. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird aus Eisessig unter

[1]) Gräbe und Liebermann, A. 160, 126 (1871); Liebermann, A. 212, 65 (1882)
[2]) Liebermann, B. 21, 435, 1172 (1888).
[3]) Grandmougin, J. pr. 76, 137 (1907).
[4]) Liebermann und Topf, B. 9, 1202 (1876).
[5]) Liebermann und Gimbel, B. 20, 1855 (1887).

Zusatz von etwas Aluminium und Salzsäure umkristallisiert und dabei in großen Kristallen erhalten. Auch Aminoanthrachinon, Dichloranthrachinon usw. sind ebenso reduzierbar[1]).

Die entsprechende Reduktion des Alizarins zum *Dioxyanthranol* wird in ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub leicht und gut erreicht[2]).

Das kompliziert gebaute Anthrachinonderivat Flavanthren läßt sich mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel zu einer ganzen Reihe verschiedener Verbindungen reduzieren. Behandelt man Flavanthren (I) mit alkalischem Hydrosulfit oder mit Natronlauge und wenig Zinkstaub, so geht es leicht in *Dihydroflavanthrenhydrat* (II) über, mit Natronlauge und viel Zinkstaub (1 : 15) bei gewöhnlicher Temperatur in *α-Tetrahydroflavanthrenhydrat* (III), auf dem siedenden Wasserbade dagegen in *α-Hexahydroflavanthrenhydrat* (IV) neben *Flavanthrinolhydrat* (V). Erhitzt man Flavanthren mit Jodwasserstoff (1,7) und rotem Phosphor auf 210°, so erhält man *Flavanthrinhydrat* (VI). Durch Erhitzen mit letzterem Mittel auf nur 170° entsteht aus Flavanthren noch eine β-Tetrahydroverbindung und aus diesem durch Alkali und Zinkstaub noch ein β-Hexahydroderivat[3]).

I: C_6H_4 —CO— / —C— C_6H_2 —N— / —N— C_6H_2 —C— / —CO— C_6H_4

II: C_6H_4 —C(OH)— / —C— C_6H_2 (H₂O) —N— / —NH— C_6H_2 —C— / —CO— C_6H_4

III: C_6H_4 —C(OH)— / —C— C_6H_2 (H₂O) —NH— / —NH— C_6H_2 —C— / —C(OH)— C_6H_4

IV: C_6H_4 —C(OH)— / —C— C_6H_2 (H₂O) —NH— / —NH— C_6H_2 —CH— / —CHOH— C_6H_4

V: C_6H_4 —C(OH)— / —C— C_6H_2 (H₂O) —NH— / —NH— C_6H_2 —C— / —CH— C_6H_4

VI: C_6H_4 —CH— / —C— C_6H_2 (H₂O) —NH— / —NH— C_6H_2 —C— / —CH— C_6H_4

Durch Erhitzen von Flavanthren mit Zinkstaub oder Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid entsteht wasserfreies *Flavanthrin* (vgl. Formel VI)[4]).

Die chinoiden Indophenole, z. B. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : O$, lassen sich, in Wasser verrührt, durch eine konzentrierte Lösung von **kristallisiertem Schwefelnatrium** unter Erwärmen leicht zu Diphenylaminen reduzieren, z. B. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Man filtriert, säuert mit Salzsäure an, filtriert vom Schwefel ab und fällt durch Soda[5]).

9. Reduktion von Ketonalkoholen zu Glykolen.

Reduziert man Benzoin mit **Zink** und **alkoholischer Salzsäure**, so erhält man im wesentlichen *Desoxybenzoin* (vgl. Red. Gruppe II, 2); ersetzt man das Zink durch **Zinn**, so entsteht quantitativ *Hydrobenzoin*, während *Isohydrobenzoin* nicht entsteht.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5.$$

Reduktion von Benzoin zu Hydrobenzoin. Man erhitzt 20 g Benzoin in 200 g Alkohol mit 21,2 g Zinnchlorür (1 Mol.) und 60 ccm Salzsäure (1,17) eine halbe Stunde bis

[1]) Bayer u. Co., D.R.P. 201542 (1908). [2]) Römer, B. 14, 1260 (1881).
[3]) Scholl, B. 41, 2301; Scholl und Neovius, B. 41, 2534 (1908).
[4]) Bohn und Kunz, B. 41, 2328 (1908).
[5]) A.-G. für Anilinfarbenfabrikation, D.R.P. 204596 (1908).

zur Entfärbung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von kristallisiertem *Hydrobenzoin*[1]).

Auch Benzil läßt sich genau so direkt mit 2 Mol. Zinnchlorür in Hydrobenzoin überführen, ebenso Anisil und Anisoin, nicht dagegen wird Kuminoin reduziert. Chinon und Phenanthrenchinon gehen durch dasselbe Mittel leicht in die *Hydrochinone* über, während Anthrachinon und die Monoketone nicht angegriffen werden[2]).

Reduziert man Benzoin in alkoholischer Lösung mit **Natriumamalgam,** so entsteht neben *Hydrobenzoin* auch noch *Isohydrobenzoin* in geringer Menge[3]).

VII. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion.

Intermolekulare Reduktion unter Verkettung von Kohlenstoffatomen sind öfter beobachtet worden, hauptsächlich an Karbonylverbindungen, deren Kohlenstoffatome sich, sehr wahrscheinlich nach vorhergegangener intermolekularer Pinakonbildung, durch Doppelbindung miteinander verknüpfen.

So bildet sich aus Benzophenon durch Erhitzen mit **Zinkstaub,** freilich in sehr geringer Menge, *Tetraphenyläthylen,* neben Tetraphenyläthan und Diphenylmethan[4]). Ganz glatt dagegen erhält man das Äthylen beim Erhitzen von Thiobenzophenon mit Kupferpulver. Behandelt man Fluorenon (I) in ätherischer Lösung mit **Acetylchlorid und Zinkstaub,** so entsteht *Dibiphenylenäthylen* (III) neben anderen Produkten, vor allem dem Diacetat des zugehörigen Pinakons (II)[5]):

$$\text{I}\ 2\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\underset{OH}{\underset{|}{C}} - \underset{OH}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

Sehr glatt erfolgt die Bildung eines solchen Äthylens beim Xanthon. Löst man Xanthon in Eisessig, fügt Zinkstaub und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure hinzu, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des sehr schwer löslichen *Dixanthylens* $O\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O$, das so gut wie quantitativ entsteht. Auch die homologen Xanthone reagieren ebenso[6]).

Interessant ist die fast quantitative Bildung eines *Aethylens* bei der Reduktion von p-Dimethylaminobenzophenon und dem Michlerschen Keton bei der Reduktion mit **Zinn und Salzsäure.**

Löst man 15 g der ersteren Base in 150 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Alkohol, reduziert mit 30 g Stanniol (vierfache Menge) erst $1^1/_2$ Tag in der Kälte, dann auf dem Wasserbade und gießt dann in 800 g 10 %ige Natronlauge, so entsteht glatt *Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen*, das durch Chloroform ausgeschüttelt und aus Amylalkohol kristallisiert wird.

Intermediär entsteht auch hier das Pinakon, das man in Eisessiglösung durch Zinkstaub aus dem Keton erhalten kann.

$$2\,(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

1) Apitzsch u. Metzger, B. 37, 1677 (1904). 2) Dieselben, B. 37, 1677 (1904).
3) Zincke und Breuer, A. 198, 152 (1879). 4) Städel, A. 194, 307 (1878).
5) Klinger und Lonnes, B. 29. 2154 (1896).
6) v. Kostanecki und Gurgenjanz, B. 28, 2310 (1895).

Ebenso wie das Keton verhält sich die Sulfosäure desselben gegen Zinn und Salzsäure und auch das Michlersche Keton, das damit *Oktomethyltetraamino-tetraphenyläthylen* $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot]_4 C_2$ gibt [1]).

Eine ähnliche Verkettung zweier Moleküle erleidet das Anthrachinon bei der Reduktion. Erhitzt man es mit der vierfachen Menge Zinn und Eisessig unter Zusatz von rauchender Salzsäure, so geht das intermediär gebildete *Anthrapinakon* (I) unter Wasserabspaltung in *Bianthryl* (II) über [2]):

$$\text{I}\; CH_2{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(OH)\cdot C(OH){<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH_2 \longrightarrow \text{II}\; CH{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C\cdot C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH$$

Eine eigenartige Verknüpfung findet beim α-Dianthrachinonyl (I) statt, das beim Behandeln mit 30 Teilen Schwefelsäure (von 66 Bé.) und einem Teil Kupferpulver in *Helianthron* (II) übergeht. Wenn der Übergang von Braun nach Grün sich vollzogen, gießt man das Produkt in Wasser, das übrigens auch bei der Einwirkung anderer Metalle, wie Nickel, Eisen, Zink, oder durch Zinnchlorür in salzsaurem Alkohol entsteht [3]).

I (CO, CO, CO, CO) ⟶ II (CO, CO)

Die eine Karbonylgruppe des Phtalsäureanhydrids neigt zu analogen Verkettungen, wenn man es mit Zinkstaub behandelt, wobei sich *Diphtalyl* bildet:

$$4\,C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,Zn = 2\,C_6H_4{<}^{COO}_{COO}{>}Zn + C_6H_4{<}^{CO}_{C}{>}O\;O{<}^{CO}_{C}{>}C_6H_4$$

Phtalsäureanhydrid wird bei 130—140° mit so viel oxydfreiem Zinkstaub erhitzt, daß das Produkt noch einen dünnen Brei bildet. Erhält man das Ölbad einige Stunden auf gleicher Höhe, so erstarrt das Ganze nach dieser Zeit. Man erhitzt im Kohlensäurestrom dann so lange auf 180—200°, als noch Phtalsäureanhydrid sublimiert, zieht mit siedendem Wasser das Zinksalz aus und kristallisiert den Rückstand aus heißem Eisessig. Dieselbe Reduktion vollzieht sich auch in Eisessiglösung durch Zinkstaub, wobei allerdings mehr Nebenprodukte gebildet werden [4]).

Zu dieser Gruppe von Kondensationen durch Reduktion gehören auch die *Indigo*bildungen aus Isatinderivaten. Bekanntlich kann Isatin selbst auf keine Weise durch Reduktionsmittel in *Indigblau* übergeführt werden, während Isatinchlorid außerordentlich leicht durch **Schwefelammonium, Jodwasserstoff** usw. zu dem Farbstoffe reduzierbar ist [5]).

$$2\,C_6H_4{<}^{N}_{CO}{>}C\cdot Cl \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH}_{CO}{>}C:C{<}^{NH}_{CO}{>}C_6H_4$$

Isatinchlorid — Indigo

[1]) Willstätter und Goldmann, B. 39, 3765 (1906).
[2]) Liebermann und Gimbel, B. 20, 1855 (1887).
[3]) Scholl, Chem. Ztg. 30, 968 (1906); D.R.P. 190799 (1908).
[4]) J. Wislicenus, B. 17, 2178 (1884).
[5]) Baeyer, B. 11, 1296 (1878); 12, 456 (1879).

Ebenso läßt sich Isatinanilid in alkoholischer Lösung durch Schwefelammon leicht in Indigo überführen [1]).

$$2\,C_6H_4{<}^{NH}_{CO}{>}C:NC_6H_5 + 2\,H_2S = C_{16}H_{10}\,O_2N_2 + 2\,S + 2\,C_6H_5\cdot NH_2.$$

Zu einer andern Klasse von Kohlenstoffverkettungen gehören die *Dinaphtylbildungen* bei der Reduktion von β-Naphtochinon. Behandelt man β-Naphtochinon mit Zinn und Salzsäure, so wird es in *β-Dinaphtyldihydrochinon* verwandelt [2]).

$$2\,C_6H_4{<}^{CO\cdot CO}_{CH:CH} \longrightarrow \left(C_6H_4{<}^{C(OH):C(OH)}_{C:CH}\right)_2$$

α-Naphtochinon gibt nur α-Naphtohydrochinon, dagegen scheint das 2,6-(amphi-)Naphtochinon geradeso zu hochmolekularen Produkten reduziert zu werden [3]).

Über die Bildung bimolekularer Produkte bei der Reduktion ungesättigter Ketone vgl. Red. Gruppe XIII, 5.

VIII. $CO \longrightarrow CH_2$.

1. Reduktion fetter, fettaromatischer und aromatischer Ketone.
2. Reduktion von Ketonsäuren. (S. 161.)
3. $-CO\cdot O\cdot \rightarrow -CH_2\cdot O$; $CO\cdot NH \rightarrow CH_2\cdot NH$. (S. 162.)

1. Reduktion fetter, fettaromatischer und aromatischer Ketone.

Die Ketone der Fettreihe lassen sich leicht zu Kohlenwasserstoffen reduzieren, wenn man sie vorher durch Phosphorpentachlorid in Chlorverbindungen überführt und diese mit **Jodwasserstoff und Phosphor** reduziert (vgl. dazu XII). So liefert das aus nonyl- und essigsaurem Barium gewonnene Oktylmethylketon über das Chlorid $C_8H_{17}\cdot CCl_2\cdot CH_3$ hinweg reines normales *Dekan* $C_{10}H_{22}$, das Rautenölketon $C_9H_{19}\cdot COCH_3$ ebenso reines *Undekan* $C_{11}H_{24}$ usf. [4])

Acetylaceton geht ähnlich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 180° in *Pentan* über [5]).

Fettaromatische Ketone werden im Gegensatz zu aromatischen durch Natrium und Alkohol nur zu Karbinolen reduziert, aber diese lassen sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 120° zu den Kohlenwasserstoffen reduzieren [6]). Trägt man die Jodide in Eisessig-Jodwasserstoff ein, so lassen sich die entstehenden Jodide nach einer der in Red. Gruppe XV angegebenen Methoden ebenfalls leicht zu Kohlenwasserstoffen reduzieren. Übrigens können die Ketone auch direkt durch Erhitzen mit **rotem Phosphor, Wasser und Jod** mit mäßiger Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

---

[1]) Sandmeyer; Geigy u. Co., D.R.P. 113980 (1900), 119280 und 119831 (1901).
[2]) Liebermann und Jacobson, A. 211, 58 (1882); Korn, B. 17, 3024 (1884).
[3]) Willstätter und Parnas, B. 40, 1407 (1907).
[4]) Krafft, B. 15, 1695ff. (1882). [5]) Combes, A. ch. [6] 12, 233 (1887); J. 1887, 142
[6]) Klages und Stamm, B, 37, 1715 (1904).

Darstellung von Isoamylbenzol aus Isobutylphenylketon. Man erhitzt ein Mol. Keton mit einem Dritteil Wasser, einem Dritteil roten Phosphors und 4—5 Mol. Jod acht Tage im offenen Kolben auf freier Flamme, destilliert dann den Inhalt mit Wasserdämpfen, entjodet das Destillat und hebt den Kohlenwasserstoff ab. So erhält man z. B. aus Isobutylphenylketon $C_6H_5CO \cdot C_4H_9$ *Isoamylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9$ [1]).

Diese Methode ist indessen bei den Acylmesitylenen nicht durchführbar, weil sie dabei in *Mesitylen* und *Fettsäure* zerfallen [2]).

Fettaromatische wie reinaromatische Ketone lassen sich beim Überleiten ihrer mit **Wasserstoff** gemischten Dämpfe über **fein verteiltes Nickel,** das auf 190—195 ° erhitzt ist, leicht zu Kohlenwasserstoffen reduzieren. (Vgl. Gruppe XIII, 2.) Hexahydroderivate entstehen in diesem Falle nicht. Acetophenon liefert in sehr guter Ausbeute *Aethylbenzol,* Benzylaceton *n-Butylbenzol:*

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

α- oder β-Acetylnaphtalin liefert bei 180 ° α- oder β-*Aethylnaphtalin* u. a. m. [3]).

Reinaromatische Ketone reduziert man entweder mit Zink und Schwefelsäure [4]) oder besser mit Jodwasserstoff und Phosphor [5]), noch bequemer mit **Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol.**

Reduktion eines aromatischen Ketons zum Kohlenwasserstoff. Man löst 100 Teile des Ketons in 1 l absolutem Alkohol und trägt in der Siedehitze 100 g Natrium ein. Man erhält in sehr guter Ausbeute den Kohlenwasserstoff, z. B. 85 g *Diphenylmethan,* der frei ist von hydroaromatischen Verbindungen.

Phenyltolylketon gibt *Benzyltoluol,* p-Äthoxybenzophenon *Aethoxydiphenylmethan* u. a. Eine Ausnahme bildet das Michlersche Keton, das nur in das Hydrol übergeht [6]).

Das ringförmige Keton Xanthon geht nach der gleichen Methode in *Xanthen* über [7]).

2. Reduktion von Ketonsäuren.

Um in Ketonsäuren die Gruppe CO in CH_2 überzuführen, reduziert man sie zunächst zweckmäßig zu den Alkoholsäuren (Gruppe VI, 7) und erhitzt diese mit **Jodwasserstoff.** o-Oxybenzoylameisensäure geht so durch Natriumamalgam zunächst in *o-Oxymandelsäure* und diese, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (127 °) gekocht, in *o-Oxyphenylessigsäure* über [8]). Ketoisokamphoronsäure wird zunächst zum Lakton der α-*Oxyisokamphoronsäure* reduziert, die durch Erhitzen mit 20 Teilen destillierter Jodwasserstoffsäure auf 170 ° quantitativ in *Isokamphoronsäure* verwandelt wird [9]).

$$COOH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot \underset{\substack{|\\ COOH}}{CH} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

In gewissen Fällen ist die Ketogruppe direkt reduzierbar, so geht Brenztraubensäure direkt durch Jodwasserstoff in *Propionsäure* über [10]). o-Benzoylbenzoësäure wird durch längeres Behandeln mit **Natriumamalgam** in *o-Benzyl-*

[1]) Claus, J. pr. 45, 380 (1892); 46, 490 (1892).
[2]) Klages und Stamm, B. 37, 1715 (1904).
[3]) Darzens, C. r. 139, 868 (1904); Darzens und Rost, C. r. 146, 933 (1908).
[4]) Zincke und Thörner, B. 10, 1473 (1877). [5]) Gräbe, B. 7, 1624 (1874).
[6]) Klages und Allendorff, B. 31, 998 (1898).
[7]) v. Kostanecki und Heller, B. 41, 1325 (1908).
[8]) Baeyer und Fritsch, B. 17, 973 (1884). [9]) Baeyer, B. 29, 2792 (1896).
[10]) Wislicenus, A. 126, 229 (1863).

benzoësäure umgewandelt und ebenso Fluorenonkarbonsäure in *Fluorenkarbonsäure*[1]). Rascher dürfte dies durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (127°) und rotem Phosphor geschehen, da die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure so gut in *Tetrachlorbenzylbenzoësäure* übergeht[2]).

Um o-p-Benzophenondikarbonsäure in *o-p-Diphenylmethandikarbonsäure* überzuführen, erwärmt man die Säure mit konzentriertem **Ammoniak und Zinkstaub** zehn Stunden am Rückflußkühler und fällt nach dem Filtrieren mit Säure[3]).

3. $CO \cdot O \rightarrow CH_2 \cdot O$; $CO \cdot NH \rightarrow CH_2 \cdot NH$.

Über die Reduktion von Säureanhydriden zu Laktonen vgl. Gruppe XI, 1.

Laktame (bzw. Laktime) lassen sich zu *ringförmigen sekundären Aminen* am besten durch **Natrium und Amylalkhol** reduzieren.

Reduktion des Methylpyrrolidons zu Methylpyrrolidin. Man löst z. B. Methylpyrrolidon (I) (6 g) in Amylalkohol (150 g) und behandelt mit überschüssigem Natrium in der Siedehitze, wobei, um das Springen des Gefäßes durch untersinkendes Natrium zu vermeiden, der Boden des Kolbens mit Sand zu bedecken ist, gibt dann Wasser hinzu und destilliert. Dem Destillat entzieht man das *Methylpyrrolidin* (II) durch Ausschütteln mit Säure. Ausbeute 1,2 g reines *Pyrrolidin*[4]).

$$\text{I}\ \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \!\!\!>\! NH \longrightarrow \text{II}\ \begin{array}{l} CH_2 - CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!\!>\! NH$$

Nach derselben Methode geht Oxylepidin in *γ-Methyltetrahydrochinolin* und Karbostyril in *Tetrahydrochinolin* über, hier unter Verwendung von gewöhnlichem Alkohol[5]).

Nach eben demselben Verfahren mittels Natrium und Amylalkohol sind auch die sogenannten Isoxime, die durch Umlagerung zyklischer Ketoxime entstehenden Laktame, zu sekundären Basen reduzierbar, und zwar um so leichter, je weniger das Isoxim zur Aufspaltung neigt. Am glattesten ist daher das bisher überhaupt nicht aufspaltbare Thujonisoxim $C_{10}H_{18}O \cdot NH$ reduzierbar, zur Base $C_{10}H_{20}NH$. Piperidon gibt reichliche Mengen *Piperidin* neben geringeren Mengen Alkamin; Zyklohexanonisoxim (Ketohexamethylenimin) liefert *Hexamethylenimin* $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \!\!\!>\! NH$, Suberonisoxim scheint ebenso *Heptamethylenimin* zu ergeben[6]).

Bei den Imiden zweibasischer Säuren gelingt die Reduktion einer, zuweilen auch beider Karbonylgruppen. Behandelt man Dichlormaleïnsäureanilid in Eisessig mit **Natriumamalgam,** so wird unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindung *γ-Anilidobuttersäurelaktam* gebildet[7]).

$$\begin{array}{l} CCl \cdot CO \\ \| \\ CCl \cdot CO \end{array} \!\!\!>\! N \cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!\!>\! NC_6H_5$$

Allgemeiner ist diese Reduktion bei der **elektrolytischen Reduktion** verschiedener Säureamide durchgeführt worden, und zwar unter Verwendung

[1]) Liepmann, A. 200, 13 (1880).
[2]) Rotering, J. 1875, 598; Kircher, A. 238, 343 (1887).
[3]) Limpricht, A. 309, 115 (1899). [4]) Tafel, B. 20, 249 (1887).
[5]) Knorr und Klotz, B. 19, 3300 (1886). [6]) Wallach, A. 324, 281 (1902).
[7]) Anschütz und Beavis, A. 295, 39 (1897).

einer präparierten (mit Bleisuperoxyd überzogenen) Bleikathode. Sukzinimid, und ebenso seine Substitutionsprodukte Isopropyl- und Tolylsukzinimid, werden in 50%iger Schwefelsäure leicht zu *Pyrrolidon* usw. reduziert. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Bariumkarbonat destilliert man das Wasser ab und danach das *Pyrrlidon*, das in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie entsteht[1]. Pyrrolidine entstehen dabei so gut wie gar nicht, wohl aber wird bei der elektrolytischen Reduktion Strychnin in *Strychnidin* umgewandelt, eine Reduktion, die der von Pyrrolidon in Pyrrolidin entsprechen würde[2]. Wie Sukzinimid wird auch Kamphersäureimid (I) leicht reduziert, wobei neben *Kamphidin* $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle NH$ zwei isomere *Kamphidone* (II und III) entstehen.

$$\text{I}\ C_6H_{11}\langle{}^{C\cdot CH_3}_{CO\cdot NH}\rangle CO \qquad \text{II}\ C_6H_{11}\langle{}^{C\cdot CH_3}_{CO\cdot NH}\rangle CH_2 \qquad \text{III}\ C_6H_{11}\langle{}^{C\cdot CH_3}_{CH_2\cdot NH}\rangle CO$$

Die Reduktion gelingt in 65%iger Schwefelsäure an präparierten Bleikathoden bei 40—45° während drei Stunden mit 90 Ampère. Die *Kamphidone* werden mit Chloroform ausgeschüttelt, das Kamphidin der Lösung nach Zugabe von Alkali durch Äther entzogen. Aus 150 g Säureimid werden 57,5 g Kamphidon und 22 g Kamphidin erhalten[3].

In ganz ähnlicher Weise läßt sich in der *Harnsäure-* und *Xanthingruppe* das Karbonyl, das an Kohlenstoff und Stickstoff zugleich gebunden ist, zur Methylengruppe reduzieren. Aus Theobromin und Kaffeïn erhält man *Desoxytheobromin* (I) und *Desoxykaffein* (II).

$$\text{I}\ \begin{array}{lll} NH - CH_2 & & \\ CO & C - N(CH_3) & \\ | & \| & \rangle CH \\ CH_3N - & C - N & \end{array} \qquad \text{II}\ \begin{array}{lll} CH_3N - CH_2 & & \\ CO & C - N(CH_3) & \\ | & \| & \rangle CH \\ CH_3N - & C - N & \end{array}$$

Man löst in 50%iger Schwefelsäure und reduziert 2—3 Stunden bei 20° mit einem Strom von 120 Ampère bei 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit. Die Ausbeute beim *Desoxykaffein* beträgt z. B. 80%[4].

Genau so verlaufen die Reduktionen des 3-Methyl- und des Heteroxanthins, des Xanthins und Guanins zu den entsprechenden Desoxyverbindungen[5]. Barbitursäure (I) gibt sehr glatt bei 0—18° *Hydrouracil* (II), bei 40—50° *Trimethylenharnstoff* (III)[6].

$$\text{I}\ CO\langle{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}\rangle CH_2, \quad \text{II}\ CO\langle{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CH_2}\rangle CH_2, \quad \text{III}\ CO\langle{}^{NH\cdot CH_2}_{NH\cdot CH_2}\rangle CH_2$$

Im Gegensatz zur Barbitursäure gibt Veronal bei der elektrolytischen Reduktion *2-Desoxyveronal*

$$CO\langle{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}\rangle C(C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2\langle{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}\rangle C(C_2H_5)_2.$$

[1]) Tafel und Stern, B. 33, 2226 (1900).
[2]) Tafel, A. 301, 289 (1898).
[3]) Tafel und Eckstein, B. 34, 3278 (1901).
[4]) Tafel, B. 32, 3194 (1899); Tafel und Baillie, B. 32, 3206 (1899).
[5]) Tafel und Weinschenk, B. 33, 3369 (1900); Tafel und Ach, B. 34, 1165 (1901).
[6]) Tafel und Weinschenk, B. 33, 3383 (1900).

aber die Monoäthylbarbitursäure verhält sich normal[1]). Harnsäure gibt eine hydrierte Desoxyverbindung, das *Puron* $\begin{matrix} NH - CH_2 \\ CO \quad CH - NH \\ NH - CH - NH \end{matrix} \rangle CO$ bei analoger Reduktion unterhalb 5° [2]).

IX. CO → CH.

1. Die Reduktion von Chinonen zu Kohlenwasserstoffen

gelingt meist glatt durch trocknes **Erhitzen mit Zinkstaub,** in einigen Fällen auch bei Gegenwart von Lösungsmitteln. Um Anthrachinon in *Anthrazen* überzuführen, genügt die Reduktion mit Jodwasserstoff allein nicht mehr, sie gelingt aber bei Gegenwart von gelbem Phosphor. Leicht erhält man den Kohlenwasserstoff auch, wenn man Anthrachinon (das „Oxyphoten" Fritzsches) nach Baeyers[3]) Methode mit Zinkstaub mischt und im Verbrennungsrohr über vorgelegtem Zinkstaub destilliert. In den kälteren Teilen des Rohrs setzt sich *Anthracen* kristallinisch ab[4]). Auch Alizarin läßt sich, mit der 30—50 fachen Menge Zinkstaub erhitzt, in *Anthracen* überführen (Gräbe und Liebermann). Über die Zwischenstufen, die bei dieser Reaktion durchlaufen werden, vgl. Red. Gr. VI, 8 S. 156.

Dioxynaphtochinon (Naphtazarin) geht bei dem gleichen Verfahren in *Naphtalin* über[5]), Dioxynaphtacenchinon (I) (Isoäthindiphtalid) in *Naphtacen* (II)[6]) neben Dihydronaphtacen.

I [Strukturformel: OH, O / OH, O] ——→ II [Strukturformel]

Selbst so komplizierte Chinone wie das Indanthren (I) können bei der Zinkstaubdestillation ohne Zersetzung des Moleküls reduziert werden. Man führt sie in kleinen Retorten im Vakuum aus (einen Teil Farbstoff, acht Teile Zinkstaub) und erhält dabei das *Anthrazin* (II), das übrigens hier auch durch Erhitzen mit **Jodwasserstoff** und **rotem Phosphor** auf 210—220° entsteht[7]).

$$\text{I}\ C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 \rightarrow \text{II}\ C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_2\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_4$$

Die Reduktion des Flavanthrens zum *Flavanthrin* ist schon in Red. Gruppe VI, 8 (S. 157) erwähnt worden.

Auffallend leicht gelingt die Reduktion des Anthrachinons (I) zum *Dihydro-*

---

[1]) Tafel und Thompson, B. 40, 4489 (1907).
[2]) Tafel, B. 34, 258 (1901). [3]) Baeyer, A. 140, 295 (1866).
[4]) Fritzsche, Z. 1869, 392; Gräbe und Liebermann, A. Spl. 7, 287 (1870).
[5]) Liebermann, A. 162, 333 (1872). [6]) Gabriel u. Leupold, B. 31, 1279 (1904)
[7]) Scholl und Berblinger, B. 36, 3442 (1903).

nthranol (II), einem leicht in *Anthracen* (III) übergehenden Reduktionsprodukt, ämlich durch Erhitzen mit der doppelten Menge **Zinkstaub und** überschüssigem **mmoniak** [1]).

$$\text{I } C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow \text{II } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CHOH\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow \text{III } C_6H_4<\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}>C_6H_4$$

Erhitzt man das *Dihydroanthranol* mit Wasser oder Natronlauge, oder in alkoholischer ösung mit Eisessig oder behandelt es mit Acetylchlorid, so geht es unter Wasserverlust glatt reines Anthracen über. Wenn man ebenso Naphtanthrachinon mit verdünntem Ammoniak nd Zinkstaub bis zum Verschwinden der roten Farbe erwärmt, filtriert, den Rückstand ehrfach mit Alkohol auskocht und diesen Auszug mit Eisessig ½ Stunde erhitzt, so ristallisiert direkt *Naphtanthracen* aus [2]).

$$\text{CO} \ldots \text{CO} \longrightarrow$$

Ganz genau so läßt sich Anthrachinon-α-sulfosäure als Kaliumsalz durch Erwärmen it Ammoniak und Zinkstaub zum *anthracensulfosauren Salz* reduzieren [3]).

2. $CO \cdot CH_2 \rightarrow CH:CH$; $CO \cdot NH \rightarrow CH:N$.

Für die Reduktion eines der Methylen- oder Imidgruppe benachbarten arbonyls stehen verschiedene Methoden zu Gebote, zunächst die **Destillation it Zinkstaub** nach dem Vorgange Baeyers beim Oxindol, das so in *Indol* berführbar ist [4]).

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}>CO \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}>CH$$

Destilliert man ebenso Sukzinimid oder N-Äthylsukzinimid mit Zinkaub aus einer kleinen Retorte, so erhält man *Pyrrol* bz. *N-Aethylpyrrol*, tzteres mit etwas besserer Ausbeute [5]). Homo-o-phtalimid (I) gibt mit Zinkaub im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, *Isochinolin* (II) [6]), das auch ziemlich guter Ausbeute nach derselben Methode aus Isokarbostyril (III) itsteht [7]).

$$\text{I } C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\|\\CH_2\cdot CO\end{matrix} \longrightarrow \text{II } C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\|\\CH:CH\end{matrix} \longleftarrow \text{III } C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\\|\\CH:CH\end{matrix}$$

Mit sehr gutem Erfolge ist häufig die Reduktion auch durch Erhitzen it **Phosphorpenta- oder -trisulfid** ausführbar. Bernsteinsäureanhydrid liefert *Thiophen*, das aber besser aus bernsteinsaurem Natrium und Trisulfid, und var in der Hälfte der theoretischen Ausbeute, sich bildet. Genau so geht enzweinsaures Natrium durch Erhitzen mit Trisulfid in *Methylthiophen* über [8]).

$$\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\|\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>O \longrightarrow \begin{matrix}CH:CH\\|\\CH:CH\end{matrix}>S$$

[1]) v. Perger, J. pr. 23, 139 (1881). [2]) Elbs, B. 19, 2211 (1886).
[3]) R. Schmidt u. Tust, B. 37, 70 (1904). [4]) Baeyer, A. 140, 296 (1866).
[5]) Bell, B. 13, 877 (1880). [6]) Le Blanc, B. 21, 2300 (1888).
[7]) Bamberger und Kitschelt, B. 25, 1146 (1892).
[8]) Volhard und Erdmann, B. 18, 454 (1885).

Diese Reaktion, auf die Pyrazolone übertragen, liefert *Pyrazole* [1]).

Man erhitzt das Pyrazolon, z. B. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit 2 Teilen Phosphorpentasulfid innig gemischt im Ölbade auf 200—210°, macht dann stark alkalisch und bläst das *1-Phenyl-3-methylpyrazol* mit Wasserdämpfen ab. Das Verfahren gibt gute Ausbeute, doch sind die Reduktionsprodukte zuweilen schwefelhaltig und daher manchmal nicht leicht zu reinigen.

$$\begin{array}{l} N - N(C_6H_5) - CO \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \cdot C \text{------------} CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} N - N(C_6H_5) - CH \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3 \cdot C \text{------------} CH \end{array}$$

Auch 3-Pyrazolone sind ebenso reduzierbar. 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon geht genau so in *1,5-Diphenylpyrazol* über [2]).

Die den Pyrazolonen ähnlich gebauten Triazolone werden durch das Pentasulfid zu Triazolen reduziert [3]).

***Die Darstellung des Phosphorpentasulfids** erfolgt genau so wie die des Trisulfids (Red. Gr. III, 2). Es kann im Kohlensäurestrom leicht durch Destillation gereinigt werden.*

Zu reineren Produkten, als mit Phosphorpentasulfid, und meist mit noch besserer Ausbeute, führt die Reduktion mit **Phosphortribromid** mit oder ohne Zusatz von gelbem oder rotem Phosphor.

Darstellung von Phenylmethylpyrazol aus dem Pyrazolon. Man erhitzt z. B. 20 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon mit 3—6 g rotem Phosphor und ca. 30 g Phosportribromid (etwa dem Anderthalbfachen der nach

$$CO \cdot CH_2 + PBr_3 = POBr_3 + CH : CH$$

berechneten Menge) im Rohr auf 220° ungefähr 12 Stunden, macht dann den Rohrinhalt alkalisch und treibt das *Phenylmethylpyrazol* mit Wasserdampf über, das sofort kristallinisch erstarrt [4]).

Im offenen Gefäß findet keine Reduktion statt. Auch Bispyrazolone lassen sich so, oft quantitativ, in *Bispyrazole* überführen.

10 g 1,3-Diphenyl-4-bispyrazol geben mit 3 g rotem Phosphor und 18 g Tribromid 16 Stunden auf 220—225° erhitzt 9 g des *Bispyrazols* (statt 9,3 g) [5]).

3-Pyrazolone werden, wenn auch schwerer, ebenfalls reduziert. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon liefert so ein noch etwas bromhaltiges *1-Phenyl-5-methylpyrazol*, das durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure völlig bromfrei wird.

Desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ läßt sich durch Ezrhiten mit Phosphortribromid in *Stilben* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ überführen [6]), ganz besonders leicht gehen aber gewisse Laktone der aromatischen Reihe in Reduktionsprodukte über, nämlich die Laktone der o-Oxyphenylessigsäuren, die zu *Phenylkumaronen* und deren Substitutionsprodukten reduziert werden. Hierbei findet die Reduktion schon im offnen Gefäß statt.

Darstellung von 2-Phenylkumaron aus o-Oxydiphenylessigsäurelakton. Man erhitzt 10 g des Laktons (I) mit 25 g Tribromid 8—10 Stunden im Ölbad auf 200° (Badtemp.). Aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt treibt Wasserdampf reines halogenfreies *2-Phenylkumaron* (II) ab.

Erhitzt man dasselbe Lakton im Rohr mit der doppelten Menge des Tribromids auf 200—220° zwölf Stunden lang, so ist dem späteren Destillat auch das isomere *1-Phenylkumaron* (III) beigemengt, das seine Entstehung einer Phenylwanderung verdankt.

---

[1]) Andreocci, R. A. L. 1890, II 209; 1891, I 269; B. 24, Ref. 204, 648 (1891).
[2]) Knorr u. Duden, B. 26, 103 (1893). [3]) Andreocci, B. 25, 225 (1892).
[4]) R. Stoermer, B. 36, 3986 (1903); Stoermer und Martinsen, A. 352, 328 (190…
[5]) Stoermer u. Martinsen, A. 352, 341. [6]) R. Stoermer, B. 36, 3988 (190…

$$\text{I } C_6H_4 \begin{matrix} O \\ CO \\ CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{II } C_6H_4 \begin{matrix} O \\ CH \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \text{ neben III } C_6H_4 \begin{matrix} O \\ C \cdot C_6H_5 \\ CH \end{matrix}$$

Diese Umlagerung tritt auch bei den Homologen, nicht aber bei den halogensubstituierten Laktonen ein. Die erstere Reaktion kann, wenn auch weniger gut, auch durch Phosphorpentasulfid bewirkt werden [1]).

Von stickstoffhaltigen Karbonylverbindungen ist z. B. das Karbostyril oberhalb 200° durch Phosphortribromid zu *Chinolin* reduzierbar [2]).

Die hierher gehörige Reduktion der Harnsäure und ihrer Derivate zu *Purinkörpern* läßt sich nicht direkt bewerkstelligen, sondern gelingt nur über die Halogenverbindungen hinweg. (Vgl. Red. Gruppe XV. 3.)

X. COOH ⟶ CHO.

1. Reduktion nach Piria mit Hilfe der Kalksalze und Kalziumformiat.
2. Direkte Reduktion ein- und zweibasischer Säuren, der Säurechloride und Amide. (S. 168.)
3. Reduktion ein- und zweibasischer Polyoxysäuren und von Aminosäuren. (S. 168.)
4. Reduktion mit Hilfe von Imidoäthern, Thioaniliden, Amidinen und Imidchloriden. (S. 169.)

1. Reduktion nach Piria mit Hilfe der Kalksalze und Kalziumformiat.

Wenn man die trocknen Kalksalze einbasischer Säuren mit **Kalziumformiat** mischt und **trocken destilliert,** so entstehen Aldehyde:

$$R \cdot COO\,ca + H \cdot COO\,ca = R \cdot CHO + Ca\,CO_3.$$

So erhielt Piria [3]) aus Benzoësäure *Benzaldehyd*, aus Anissäure *Anisaldehyd*, aus Zimtsäure *Zimtaldehyd*. Die Gültigkeit der Reaktion für die Fettreihe wurde von Limpricht [4]) bewiesen, der auf demselben Wege *Acetaldehyd, Propionaldehyd, Valeraldehyd* usw. gewann, während Cannizaro [5]) so zuerst den *Phenylacetaldehyd* darstellte. Erheblich verbessert wurde die Methode durch Krafft, der das Verhältnis von fettsaurem Kalk zu Kalziumformiat wie 2:3 nahm, das Gemisch mit Kalziumkarbonat verdünnte und im Vakuum bei 8—15 mm Druck destillierte, wodurch stärkere Zersetzung vermieden wurde. An Aldehyden wurde erhalten die Hälfte des Gewichts der verarbeiteten Säure, bei höheren Aldehyden 35—40% der Theorie. Noch etwas vorteilhafter erwies sich die Verwendung der Bariumsalze, verrieben mit dem doppelten Gemisch Baryumformiat. So ließen sich gut darstellen *Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinaldehyd* [6]).

Von komplizierteren Aldehyden wurden nach der gleichen Methode später gewonnen z. B. *β-Naphtaldehyd* [7]), *Hydrozimtaldehyd, α-Methylhydrozimtaldehyd* (4 g aus 40 g Ca-Salz), *o-Chlorhydrozimtaldehyd* [8]), *o-Phenylbenzaldehyd* [9]) u. a.

---

[1]) Stoermer und Kippe, B. 36, 4006 (1903); C. Decker, Dissert. Rostock 1907.
[2]) Stoermer, B. 36, 3988 (1903). [3]) Piria, A. 100, 104 (1856).
[4]) Limpricht, A. 97, 368 (1856). [5]) Cannizaro, A. 119, 254 (1861).
[6]) Krafft, Br. 13, 1413 (1880); 16, 1716 (1883).
[7]) Battershall, A. 168, 116 (1873). [8]) v. Miller u. Rohde, B. 23, 1079 (1898).
[9]) Pictet und Gonset, C. 1897, I, 413; Fanto, M. 19, 586 (1898).

2. Direkte Reduktion ein- und zweibasischer Säuren, von Säurechloriden und Amiden.

Die Säuren selbst geben beim Behandeln mit Reduktionsmitteln kaum Aldehyde. Benzoësäure geht bei der Einwirkung von **Natriumamalgam** in schwach saurer Lösung in *Benzylalkohol* und andere Produkte über, Benzaldehyd ist nur eben durch den Geruch nachweisbar [1]). In neuerer Zeit ist gefunden worden, daß gewisse einbasische Fettsäuren direkt in Aldehyde übergehen können, wenn man ihre Dämpfe mit Wasserstoff gemischt durch ein Rohr leitet, das mit gewissen **Metallen als Katalysatoren** in kompakter Form beschickt ist und auf 300° erhitzt wird. Hierfür eignen sich Blei, Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Silber, sowie ferner Glasperlen und Bimstein. Besonders Ameisensäure liefert so *Formaldehyd,* Essigsäure *Acetaldehyd* [2]).

Eine besondere Methode gilt für die aromatischen *o-Oxyaldehyde.* Sie entstehen nach H. Weil [3]) durch **Natrium** oder **Magnesiumamalgam bei Gegenwart von Borsäure** leicht aus den o-Oxysäuren. Durch gleichzeitigen Zusatz von p-Toluidin bindet man die entstehenden, sich durch die Gelbfärbung verratenden Aldehyde, die sonst zu Alkoholen weiter reduziert werden. Auch die elektrolytische Reduktion der Salizylsäure und der Benzoësäure bei Gegenwart von Borsäure führt leicht zu den Aldehyden [4]).

Von zweibasischen Säuren wird die Oxalsäure **elektrolytisch** recht glatt (87,5 % Ausbeute) zu *Glyoxylsäure* reduziert und zwar am besten unter Verwendung von Quecksilber als Kathode bei Gegenwart von Schwefelsäure. Bei andern zweibasischen und einbasischen Säuren ist die Reduktion bisher nicht gelungen [5]), offenbar weil bei ihnen die leicht angreifbare Gruppierung O:C·C:O nicht vorhanden ist. Auch der Oxalsäureester ist leicht reduzierbar, und zwar schon durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, wobei hauptsächlich *Glyoxylsäureester* (als Acetal) entsteht, neben Mesoxalsäureester, Desoxalsäureester, Traubensäure- und Glykolsäureester [6]).

Zur **Darstellung von Glyoxylsäureester** kann man so verfahren, daß man 100 g Oxalester in 300 ccm Alkohol mit 1000 g 3%igem Natriumamalgam innerhalb 40 Minuten reduziert, die Lösung dann in eine Auflösung von 63 g wasserfreier Oxalsäure in absoluten Alkohol einträgt, und nach kurzem Kochen vom rasch ausgeschiedenen Natriumoxalat absaugt. Das Filtrat, im Vakuum destilliert, gibt 30—40 % *Glyoxylsäureesteralkoholat* woraus durch Phosphorpentoxyd *Glyoxylsäureester* darstellbar ist [7]).

Ebenso schlecht wie die Säuren lassen sich auch die Säurechloride zu Aldehyden reduzieren. Valerylchlorid ist so z. B. durch 2%iges Natriumamalgam bei Gegenwart trockner Oxalsäure zu *Valeraldehyd* reduziert worden, wobei Amylalkohol und Ester nebenher entstehen [8]). Die Säureanhydride gehen bei der Reduktion in *Alkohole* über (vgl. XI, 1), ebenso die Amide, Benzamid gibt mit Natriumamalgam eine Spur *Benzaldehyd* [9]), mit Aluminiumamalgam in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Salzsäure etwas mehr davon neben viel Benzoësäure [10]).

3. Reduktion ein- und zweibasischer Polyoxysäuren und Aminosäuren.

Von ein- und zweibasischen Säuren sind mit Erfolg nur die Säuren zu Aldehyden reduzierbar, die zu den mehratomigen Alkoholen gehören, die Pentor

---

1) Herrmann, A. 132, 75 (1864).
2) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 185932 (1907).
3) H. Weil, D.R.P. 196239 (1908). 4) Mettler, B. 41, 4148 (1908).
5) Tafel u. Friedrichs, B. 37, 3189 (1904). 6) W. Traube, B. 40, 4942 (1907)
7) Bayer & Co., D.R.P. 201895 (1908). 8) Baeyer, B. 2, 98 (1869).
9) Guareschi, B. 7, 1462 (1874). 10) H. Wislicenus, J. pr. 54, 61 (1896).

äuren, die Hexonsäuren usw., und zwar nur, wenn sie in Form ihrer Laktone er Reduktion unterworfen werden. Diese muß daher in saurer Lösung vorgenommen werden.

Reduktion der Mannonsäure zu Mannose. Man löst z. B. 1 Teil Mannonsäurelakton in 10 Teilen Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, kühlt in einer Kältemischung stark und versetzt unter Umschütteln mit $2^1/_2$ %igem **Natriumamalgam.** Die Flüssigkeit muß stets sauer gehalten werden. Der Wasserstoff wird vollständig fixiert, bis etwa 15 Teile Amalgam und 1,3 Teile 20%ige Schwefelsäure verbraucht sind. Nach etwa $^3/_4$ Stunden, wenn zwei Tropfen der Lösung fünfzehn Tropfen Fehlingscher Lösung vollständig reduzieren, trennt man vom Quecksilber, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und verdampft bis zur beginnenden Kristallisation des Natriumsulfats. Dann gießt man alles in die zwanzigfache Menge heißen Alkohols, filtriert von den ausgeschiedenen Salzen und verdampft den Alkohol. Die Salze werden wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der alkoholischen Auszüge hinterbleibt der Zucker, in diesem Falle *Mannose*, als Sirup in einer Ausbeute von etwa 50 % [1]).

Ebenso werden die Laktone der Glukonsäure, Galaktonsäure, Mannose-, Glukose-, Galaktose-, Fruktose- und Rhamnosekarbonsäure und anderer Säuren zu den Zuckern reduziert mit 40—60 % Ausbeute.

Von den zweibasischen Säuren ist die Zuckersäure in Form ihres Laktons ebenfalls reduzierbar, sie führt zur *Glukuronsäure*, doch ist die Reindarstellung umständlich und sehr verlustreich.

$$\underset{\text{Glukonsäure}}{CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Zuckersäure}}{COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Glukuronsäure}}{COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO}$$

Die Schleimsäure kann außer in Form ihres Anhydrids auch in Form ihres Äthylesters reduziert werden [2]).

Die freien Aminosäuren sind nicht reduzierbar, wohl aber ihre Ester, wenn man in stets salzsaurer und sehr stark durch Kältemischung gekühlter Lösung Natriumamalgam einwirken läßt. Bei in Wasser schwer löslichen Estern verwendet man alkoholische Lösungen. Die entstehenden Aminoaldehyde verhalten sich durch ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlings Lösung und lassen sich besonders in Form ihrer p-Nitrophenylosazone festhalten [3]).

Direkt isolieren läßt sich der Aminoaldehyd als Acetal, wenn man die nach einem ganz ähnlichen Verfahren erhaltene stark reduzierende saure Flüssigkeit, die bei Verwendung von Glykokollesterchlorhydrat 25—30 % *Aminoacetaldehyd* enthält, eindampft und den Rückstand in absolut-alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas sättigt, wobei sich das unveränderte Glykokollsalz abscheidet und schließlich *Aminoacetal* durch Alkali ausfällbar wird. Ausbeute 17 % der Theorie [4]).

4. Reduktion der Säuren mit Hilfe von Imidoäthern, Thioaniliden, Amidinen und Imidchloriden.

Von den Abkömmlingen der Säuren sind eine ganze Reihe der Reduktion zu Aldehyden viel leichter zugänglich als die Säuren selbst. So scheinen die salzsauren Imidoäther, die aus den Säurenitrilen quantitativ gewinnbar sind [5]), ganz allgemein in saurer Lösung durch **Natriumamalgam** gut zu Aldehyden reduzierbar zu sein, wobei man die entstehenden Aldehyde als Phenylhydrazone oder Semikarbazone abfangen kann.

[1]) E. Fischer, B. 23, 373 (1890).
[2]) E. Fischer, B. 23, 930 (1890); Fischer und Piloty, B. 24, 521 (1891); Fischer und Herz, B. 25, 1250 (1892).
[3]) Neuberg, B. 41, 959 (1908); E. Fischer, B. 41, 1021 (1908).
[4]) E. Fischer, B. 41, 1021 (1908). [5]) Pinner, B. 16, 353 (1883).

Reduktion eines Imidoäthers zum Aldehyd. Man löst z. B. in einem 1 l-Scheidetrichter 20 g fein gepulverten salzsauren Benzimidoäther in 20 g Wasser und 20 ccm 30%iger Schwefelsäure, überschichtet mit 150 ccm Äther und versetzt mit 400 g 3%igem Natriumamalgam, sowie weiteren 120 ccm Säure, in 20 Portionen von je 20 g und 5—10 ccm. Die Lösung darf nie alkalisch reagieren. Von Zeit zu Zeit wird das Quecksilber abgelassen und der Äther durch neuen ersetzt. Die ersten Ätherauszüge liefern 7 g Öl, das 10 g Bisulfitverbindung des *Benzaldehyds* und 2—7 g reinen Aldehyd (= 23,5%) ergibt. Setzt man der sauren Lösung die dem Imidoäther äquivalente Menge Phenylhydrazinchlorhydrat hinzu, aber keinen Äther, so scheidet sich nach Zugabe des Amalgams fast sofort das entsprechende Hydrazon aus (beim Benzaldehyd quantitativ). Die Ausbeuten an Semikarbazon sind wegen der leichteren Zersetzlichkeit geringer[1]).

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(:O)H.$$

In manchen Fällen empfiehlt sich statt Schwefelsäure verdünnte Essigsäure, z. B für die Reduktion des p-Tolylimidoäthers, wobei 95% Hydrazon entstehen. Phenylacetimidoäther liefert mit doppeltnormaler Schwefelsäure 30% der Theorie an reinem *Phenylacetaldehydhydrazon*. Oft ist Diphenylhydrazin angezeigt, wobei die Ausbeute häufig noch besser wird, oder Benzylphenylhydrazin. Dies liefert z. B. bei dem letztgenannten Imidoäther 87% Rohprodukt. Sukzinimidoäther liefert das Bisphenylhydrazon des *Sukzindialdehyds*[2]).

Die Thioanilide, die aus den Säureaniliden leicht darstellbar sind liefern bei 10 Minuten langem Kochen mit 20%iger **Kalilauge** und 2 g **Zinkpulver**, Ausäthern und nachfolgender Wasserdampfdestillation des mit Salzsäure versetzten Produkts *Aldehyde*. Thiobenzanilid gibt 42% *Benzaldehyd*[3]).

$$C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5CH:NC_6H_5 + H_2S$$
$$C_6H_5CH:NC_6H_5 + H_2O = C_6H_5CHO + NH_2C_6H_5$$

Sehr geeignet zur Überführung von hydroaromatischen Karbonsäuren in Aldehyde, weniger gut für aromatische und fette Säuren ist folgendes, die Amidine benutzendes Verfahren.

Reduktion eines Amidins zum Aldehyd. Man führt die Säure über das Chlorid in das Anilid und dies mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid über, das im Vakuum vom Phosphoroxychlorid befreit wird. Das Imidchlorid trägt man in die vierfache Menge Anilin ein und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das das Amidin enthaltende Öl wird in der achtfachen Menge Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit der drei- bis zehnfachen Menge Natrium reduziert. Sodann treibt man Alkohol und Anilin mit Wasserdampf über und unterbricht die Destillation, sobald eine Probe des übergehenden Öls mit verdünnter Salzsäure erhitzt Aldehyd zu liefern beginnt. Man trennt nun das Öl von der Lauge und destilliert es mit überschüssiger Schwefelsäure im Dampfstrom, wobei der Aldehyd übergeht, der durch Destillation im Vakuum gereinigt wird.

$$R \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow R \cdot C(Cl):NC_6H_5 \longrightarrow R \cdot C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} \longrightarrow R \cdot CH\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$
$$= R \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2$$

Die drei Zyklogeraniumsäuren gehen so mit 50—80% Ausbeute in die *Zyklozitrale* über[4]).

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot COOH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH:CH \text{———} CH \cdot CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH:CH \text{———} CH \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Andrerseits kann man die (aromatischen) Imidchloride in Essigesterlösung unter Zusatz von Jod mit Magnesium in Reaktion bringen oder in Benz-

---

[1]) Henle, B. 35, 3041 (1902). [2]) Henle, B. 38, 1362 (1905).
[3]) Ciusa, C. 1907, I 28. [4]) Merling, B. 41, 2064 (1908).

lösung unter Essigester- und Jodzusatz. Man kocht einige Zeit, schüttelt dann mit Wasser und dampft ein. Dem Rückstand entzieht man mit Petroläther das *Benzalanilin* und zerlegt es durch verdünnte Säuren [1]).

$$C_6H_5 \cdot C(Cl):NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(MgCl):NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH:NC_6H_5.$$

XI. COOH ⟶ CH_2OH.

1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und -chloriden zu Alkoholen (auf rein chemischem Wege).
2. Reduktion von Estern, Amiden und Amidinen. (S. 172.)
3. Elektrolytische Reduktion von Estern und Säuren. (S. 173.)
4. Reduktion von Nitrilen zu Aminen. (S. 174.)

1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und -chloriden zu Alkoholen (auch bei zweibasischen Säuren).

Fette Säuren lassen sich bisher auf rein chemischem Wege nicht direkt zu Alkokolen reduzieren, bei aromatischen ist es in beschränktem Maße der Fall; so gibt Benzoësäure mit **Natriumamalgam** etwas *Benzylalkohol* [2]). Von den Oxybenzoësäuren ist die m-Verbindung gut in m-Oxybenzylalkohol überführbar, nicht dagegen o- und p-Säure.

Man behandelt die Säure in stets salzsauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam, zieht nach zehn bis zwölf Stunden mit Äther aus und entfernt durch Kalziumkarbonat eine nebenhergebildete ölige Säure. Aus dem Äther hinterbleibt im Vakuum kristallisierender *m-Oxybenzylalkohol* [3]).

Allgemein gelingt die Reduktion bei den Säureanhydriden, wenn man dieses mit feingepulvertem 4%igen Natriumamalgam behandelt. Aus 400 g Acetanhydrid wurden erhalten 15 g reiner *Äthylalkohol*. Buttersäureanhydrid wird durch Natriumamalgam, das mit etwas Buttersäure befeuchtet wird, unter Eiskühlung zu *Butylalkohol* reduziert. (Aus 100 g = 8 g Alkohol.) Besser wird die Ausbeute, wenn man das Säurechlorid mit der Säure selbst mischt, wobei dann das Anhydrid entstehen kann, und dann ebenso reduziert. (100 g Chlorid liefern so 15 g Alkohol.) [4])

Die Säurechloride einiger zweibasischen Säuren werden durch Natriumamalgam und Eisessig zu *Laktonen* reduziert. Succinylchlorid geht dabei in *Butyrolakton* über [5]). Ebenso gibt Phtalylchlorid *Phtalid*, am besten, wenn man es in Äther gelöst mit **Zink** und unter Kühlung mit **Salzsäure** (1 : 3) versetzt. Nach zwölf Stunden destilliert man den Äther ab, fügt Ammoniumkarbonat hinzu und zieht das Phtalid wieder mit Äther aus [6]).

In vielen Fällen sind die Anhydride direkt reduzierbar. Phtalsäureanhydrid gibt in **Eisessiglösung** beim Erhitzen mit **Zinkstaub** neben Diphtalyl und anderen Produkten viel *Phtalid* [7]).

$$C_6H_5\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O \longrightarrow C_6H_5\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>O$$

[1]) Staudinger, B. 41, 2217 (1908). [2]) Herrmann, A. 132, 75 (1864).
[3]) Velden, J. pr. 15, 165 (1877). [4]) Linnemann, A. 148, 249 (1868); 161, 178 (1872).
[5]) Saytzeff, A. 171, 258 (1874).
[6]) Kolbe, Wischin, Z. 1866, 315; Hessert, B. 10, 1445 (1877).
[7]) J. Wislicenus, B. 17, 2178 (1884).

Die Reduktion dieses Anhydrids gelingt sehr gut, wenn man es dampfförmig mit **Wasserstoff** gemischt über auf 200° erhitztes **Nickel** leitet; man erhält quantitativ *Phtalid*, Hydrophtalid entsteht nicht[1]).

Systematisch wurden auf ihre Reduktionsfähigkeit geprüft die Anhydride zweibasischer aliphatischer Säuren.

Man löst das Anhydrid in ziemlich viel Äther in einem weiten, dickwandigen Erlenmeyerkolben, gibt in die Lösung große Brocken 4—5%igen Natriumamalgams (das Doppelte der berechneten Menge) und Salzsäure (1 : 1) in geringem Überschuß. Nach Beendigung der Reaktion hebt man den Äther ab und trennt den Ätherinhalt durch Destillation oder ähnlich. Bernsteinsäureanhydrid gibt 12% Ausbeute an *Butyrolakton*, Brenzweinsäureanhydrid 18% des Laktons $C_5H_8O_2$:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH - CO \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> O$$ [2]).

Glutarsäureanhydrid wird dagegen am besten in ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam** (mit 10% Ausbeute) reduziert zum *Lakton* der *δ-Oxyvaleriansäure* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (ringförmig, CH_2 mit O verbunden), deren Bariumsalz in Alkohol leicht löslich ist und so von dem darin unlöslichen Bariumsalz der Glutarsäure getrennt werden kann. Äthylbernsteinsäureanhydrid wird ebenso zu *Äthylbutyrolakton* reduziert[3]).

Oxalsäure wird am besten **elektrolytisch** mit sehr guter Ausbeute zu *Glykolsäure* reduziert[4]).

2. Reduktion von Estern, Amiden, Amidinen.

Besonders gut gelingt die Reduktion von Estern zu Alkoholen. Oxalsäureester kann durch **Aluminiumamalgam** zu *Glykolsäureester* reduziert werden[5]).

Am besten gelingt die Reduktion mittels **Natrium** und **Alkohol** nach der Methode von Bouveault und Blanc.

Reduktion eines Esters zum Alkohol. Man löst den Ester in der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols und läßt diese Lösung auf sechs Atome Natrium in großen Stücken tropfen. Nach mehrstündigem Kochen im Chlorkalziumbad bringt man alles Natrium durch Alkohol in Lösung, versetzt mit Wasser und destilliert den Äthylalkohol und den neu gebildeten Alkohol ab. Die Ausbeute beträgt oft über 50%.

Nicht reduzierbar ist von fetten Estern nur der Ameisensäureester und ferner alle aromatischen Ester, die das Karboxyl direkt am Benzolkern gebunden enthalten. Kaprylsäureester gibt *Oktylalkohol*, Myristinsäureester *Tetradekanol*, Phenylessigester *Phenyläthylalkohol*, Hexahydrobenzoësäureester *Hexahydrobenzylalkohol*[6]).

Die Isolierung der höheren Alkohole ist meist mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach Entfernung des Äthylalkohols bleibt eine feste Masse, aus dem neuen Alkohol und Natronseife bestehend, zurück, die mit überhitztem Dampf behandelt oder im Soxhlet mit Äther extrahiert werden muß.

Ungesättigte Ester liefern nach dieser Methode, wenn die Doppelbindung in α-β-Stellung sich befindet, gesättigte Alkohole, sonst ungesättigte. Dimethylakrylsäureester $(CH_3)_2C:CH \cdot COOR$ wird zu *Isopropyläthylalkohol* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Zimtsäureester zu *Phenylpropylalkohol*. Ölsäureester gibt ein Gemisch von *Oleinalkohol* $C_{17}H_{33} \cdot CH_2OH$ mit wahrscheinlich *Elaidinalkohol*, Undezylensäureester *Undezylenalkohol* $CH_2:CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2OH$. —

[1]) Godchot, Bl. [4], 1, 829 (1907). [2]) Fichter u. Herbrand, B. 29, 1192 (1896).
[3]) Fichter und Beisswenger, B. 36, 1200 (1903).
[4]) D. Gold- und Silberscheideanstalt, D.R.P. 194038, 204787 (1908).
[5]) H. Wislicenus, J. pr. 54, 60ff. (1896).
[6]) Bouveault und Blanc, C. r. 136, 1676; 137, 60 (1903).

Oxysäureester lassen sich nicht glatt reduzieren. Phenylglykolsäureester $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOR$ gibt nur eine Spur *Phenylglykol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. β-Phenylhydrakrylsäureester geht ausschließlich in *Zimtsäure* über. In Äthoxysäureestern wird, falls OC_2H_5 in α steht, diese Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, in der β-Stellung bleibt sie erhalten. β-Äthoxypropionsäureester liefert *Trimethylenglykolmonoäthyläther* [1] $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$.

Ester zweibasischer Säuren sind ebenfalls reduzierbar, falls keine Kondensation eintritt; α, α-Dimethylbernsteinsäureester gibt Dimethylbutandiol $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Adipinsäureester $COOR(CH_2)_4 \cdot COOR$ liefert sehr wenig *Hexandiol,* aber Kork- und Sebacinsäureester geben leicht *Oktan-* bz. *Dekandiol* [2]).

Säureamide gehen ebenfalls, oft mit leidlich guter Ausbeute, in Alkohole über, wenn man sie in feuchtem Äther durch **Natriumamalgam** bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure reduziert. Aus Benzamid (45 g) entsteht so *Benzylalkohol* (14 g) und eine Spur Benzaldehyd [3]). Die Reduktion tritt nur ein bei aromatischen Amiden, in denen das Karboxyl direkt mit dem Benzolkern verbunden ist, bei allen andern nicht, auch nicht in der Fettreihe.

Reduktion eines Säureamids zum Alkohol. Man löst z. B. o-Toluylsäureamid (1 Teil) in 90 Teilen 15%igen Alkohols und behandelt bei 40° mit 90 Teilen 2½%igen Natriumamalgams und hält mit Schwefelsäure stets sauer. Dann äthert man aus und destilliert mit Wasserdampf den *o-Toluylalkohol* ab. (Ausbeute 40—45%.)

Ebenso liefert Salizylamid *Saligenin* usf. [4]).

Behandelt man dagegen das Säureamid mit **Natrium und absolutem Alkohol** oder **Amylalkohol,** so läßt sich die Reduktion auch in der Fettreihe ausführen. Acetamid liefert so mit Natrium in absolutem Amylalkohol 55% *Äthylamin* usw. [5]). Kapronsäureamid liefert mit Natrium und Äthylalkohol *Hexylalkohol,* Phenylacetamid *Phenyläthylalkohol.* Daneben entstehen Amine [6]).

Reduziert man Amidine in saurer Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man *Amine;* aus 5 g salzsaurem Benzamidin wurden erhalten 1,3 g reines *Benzylamin* (38% der Theorie) [7]).

3. Elektrolytische Reduktion von Estern und Säuren.

Säureester gehen bei der Reduktion durch **elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung** in *Äther* über.

Reduziert man im Kathodenraum 6 g Benzoësäureester, welche, mit 4 g 50%iger Schwefelsäure übergossen, mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt werden, an mit Bleisuperoxyd überzogener Bleikathode [8]) von 20 qcm Fläche bei einer Stromstärke von zwei Ampère und einer Temperatur von 12°, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser ein Öl, das von unverändertem Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali befreit, beim Siedepunkt des *Äthylbenzyläthers* übergeht, und zwar in guter Ausbeute [9]).

$$C_6H_5 \cdot CO\,OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2\,OC_2H_5.$$

Ebensogut lassen sich aber auch die freien Säuren elektrolytisch direkt zu Alkoholen reduzieren, mit einer Ausbeute von 75—85%, ohne erhebliche

[1]) Bouveault und Blanc, C. r. 137, 328 (1903); Bl. 31, 1206 (1904).
[2]) Dieselben C. r. 137, 328 (1903). [3]) Guareschi, B. 7, 1462 (1874).
[4]) Hutchinson, B. 24, 175 (1891). [5]) Guerbet, C. 1899, II 623.
[6]) Bouveault u. Blanc, C. r. 138, 148 (1904). [7]) Henle, B. 35, 3044 (1902).
[8]) Tafel, B. 33, 2216 (1900). [9]) Tafel und Friedrichs, B. 37, 3190 (1904).

Nebenprodukte. Auch die gechlorten und gebromten (nicht die jodhaltigen) Säuren, wie die halogenhaltigen Phenolkarbonsäuren gehen leicht in die entsprechenden *Benzylalkohole* über[1]). Als Kathode dienen am besten Bleibleche, die vorher durch elektrolytische Oxydation präpariert werden. Alle Fremdmetalle müssen sorgfältig ferngehalten sein[2]).

Verhältnis der Kathodenoberfläche (qcm) zur Flüssigkeitsmenge (ccm) wie 1:1 oder 1:2. Der Innenraum der Tonzelle enthält die Anode aus reinem Blei, der äußere Raum die Kathode und die Kathodenflüssigkeit. Lösungsmittel 20—30%ige alkoholische Schwefelsäure. Stromstärke 6—12 Ampère pro 100 qcm Oberfläche, Temperatur 20—30°. 2—3 facher Stromverbrauch ist nötig.

Benzoësäure gibt 85% reinen *Benzylalkohol*, o-Toluylsäure alsbald kristallinisch erstarrenden *o-Toluylalkohol*. Die Methoxybenzoësäuren liefern sehr leicht *m-Methoxybenzylalkohole*, Monochlor-, Monobrom-, Dichlor-, Dibromsalizylsäuren gehen in die entsprechenden halogenierten Alkohole über. Anthranilsäure (5 g) gibt *o-Amidobenzylalkohol* (3,1 g), m-Nitrobenzoësäure *m-Amidobenzylalkohol*, Benzoësäurephenylester *Benzylphenyläther*[1]).

Bei den Dikarbonsäuren gibt die elektrolytische Reduktion je nach der Stellung der Gruppen verschiedene Resultate. Isophtalsäure liefert normal *m-Xylylendialkohol*, die o- und p-Säure werden aber im Kern hydriert und geben Dihydrosäuren[3]).

4. Reduktion der Nitrile zu Aminen.

Nitrile lassen sich durch Behandeln mit **Zink und Salzsäure** oder **Schwefelsäure** reduzieren. Sind sie schwer löslich, so nimmt man Alkohol als Lösungsmittel, der sich der vollständigeren Umwandlung wegen immer empfiehlt. Unreduziertes Nitril wird mit dem Alkohol abdestilliert und von neuem behandelt. Aus 36 g Zyanäthyl werden 9 g *Propylamin* erhalten. Blausäure liefert *Methylamin*, Butylzyanid *Amylamin*, Benzonitril *Benzylamin*[4]).

Natriumamalgam reduziert Nitrile nicht, wohl aber metallisches **Natrium in alkoholischer Lösung**, und zwar mit besseren Ausbeuten als nach Mendius.

Reduktion eines Nitrils zu einem Amin[5]). Man löst das Nitril in der 12—13fachen Menge absoluten Alkohols und trägt in die siedende Lösung rasch die vierfache theoretische Menge Natrium ein. Dann destilliert man zuerst den Alkohol ab und dann die Base, ev. mit Wasserdampf, die man in vorgelegter Salzsäure auffangen kann. Trimethylenzyanid gibt 80% *Pentamethylendiamin*, Methylenzyanid *Tetramethylendiamin*, Benzylzyanid *Phenyläthylamin*, Zyanäthyl *Propylamin*[5]). Die Amine der höheren Reihen sind so ebenfalls gut darstellbar. Oktylzyanid gibt Nonylamin[6]), Palmitonitril (100 g) *Hexadezylamin* (70 g Chlorhydrat)[7]).

Die Reduktion der Nitrile beim Überleiten ihrer Dämpfe über auf 180—220° erhitztes **Nickel bei Gegenwart von Wasserstoff** führt ebenfalls zu Aminen, aber es entstehen durch eine Komplikation sekundäre und tertiäre Basen daneben[8]).

---

[1]) Mettler, B. 38, 1745 (1905), 39, 2933 (1906), D.R.P. 177490 (1906).
[2]) Vgl. dazu Tafel, B. 33, 2209 (1900).
[3]) Mettler, B. 39, 2936 (1906). [4]) Mendius, A. 121, 129 (1862).
[5]) Ladenburg, B. 18, 2957 (1885); 19, 782 (1886).
[6]) Freund und Schönfeld, B. 24, 3355 (1891).
[7]) Krafft und Moye, B. 22, 811 (1889).
[8]) Sabatier und Senderens, C. r. 140, 482 (1905).

XII. COOH → CH_3.

Die im allgemeinen selten beobachtete Reduktion des Karboxyls zur Methylgruppe ist in der Fettreihe für die Kenntnis hochmolekularer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung gewesen und gelingt durch Reduktion der leicht zugänglichen Säuren mit **Jodwasserstoff und rotem Phosphor.**

Reduktion einer Karbonsäure zum Kohlenwasserstoff. Man gibt 2—4 g der Fettsäure, z. B. Palmitinsäure, in ein Rohr, dazu 3—4 Teile Jodwasserstoffsäure (1,7) und 0,3—0,4 g roten Phosphor, schmilzt zu und erhitzt auf 210—240° 3—5 Stunden. Das Erhitzen wird noch zweimal wiederholt, indem man zwischendurch das Rohr öffnet und den Phosphor ersetzt. Der gebildete Kohlenwasserstoff *Hexadekan* wird im Dampfstrom abgetrieben[1].

$$C_{15}H_{31} \cdot COOH + 6\,HJ = C_{15}H_{31} \cdot CH_3 + 2\,H_2O + 6\,J.$$

Besser als bei den Säuren ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen bei den Ketonen, die nach dem gleichen Verfahren reduzierbar sind. Vgl. Red. Gr. VIII, 1.

Von zweibasischen Säuren ist die Bernsteinsäure reduzierbar. Man erhitzt sie mit Jodwasserstoff (1,9) auf 280° und erhält eine große Menge ganz reiner *Buttersäure*[2].

Die hydroaromatischen Säuren werden ebenso wie die höheren Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Heptanaphtenkarbonsäure gibt dabei *Oktonaphten (Hexahydro-m-xylol)*[3]

$$C_6H_{10}\langle^{CH_3}_{COOH} \longrightarrow C_6H_{10}\langle^{CH_3\,(1)}_{CH_3\,(3)}$$

In der Pyridinreihe gelingt die Reduktion teilweise schon mit **Zink und Essigsäure,** so liefert Pikolinsäure damit ziemlich glatt *α-Pikolin,* während durch Jodwasserstoff die Reduktion teilweise viel weiter geht[4].

Dichlorisonikotinsäure, und somit auch Isonikotinsäure muß aber mit der fünffachen Menge stärkster Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor auf 170—180° erhitzt werden, wobei sie dann hauptsächlich *γ-Pikolin* liefert[5].

XIII. Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen.

1. Addition von Wasserstoff an Acetylen und Derivate. (S. 176.)
2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe. (S. 177.)
3. Reduktion ungesättigter Alkohole. (S. 180.)
4. Reduktion ungesättigter Aldehyde. (S. 181.)
5. Reduktion ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen und bimolekularen Diketonen. (S. 181.)
6. Reduktion ungesättigter Mono- und Dikarbonsäuren. (S. 183.)
7. Hydrierung der Ringsysteme des Benzols, Naphtalins, Anthrazens, Karbazols usw. (S. 185.)
8. Hydrierung von Aminen, Phenolen und Karbonsäuren der Benzolreihe. (S. 187.)
9. Hydrierung heterozyklischer Verbindungen. (S. 191.)

[1]) Krafft, B. 15, 1689, 1711 (1882). [2]) Berthelot, A. 147, 376 (1868).
[3]) Aschan, B. 24, 2718 (1891). [4]) Seifferth, J. pr. 34, 241 (1886).
[5]) A. W. Hofmann und Behrmann, B. 17, 2698 (1884).

1. Addition von Wasserstoff an Acetylen und seine Derivate.

Die Addition von Wasserstoff an Acetylen verläuft am besten bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen, z. B. **Platinschwarz**, schon bei 100°, wobei die Reduktion bis zum *Äthan* geht [1]. Noch leichter wirken **Kupfer** und besonders **Nickel**, mit dessen Hilfe schon bei gewöhnlicher Temperatur neben *Äthylen* und *Äthan* auch petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe entstehen [2]. Auch durch den elektrischen Strom kann Acetylen zu *Äthylen* sowie zu *Äthan* reduziert werden [3].

Natriumammonium, ebenso Kalium-, Lithium- und Kalziumammonium reduzieren darüber geleitetes Acetylen nur bis zum *Äthylen*, schon bei niedriger Temperatur [4]):

$$3\,C_2H_2 + 2\,NH_3Na = C_2Na_2 \cdot C_2H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4.$$

Die einfachen aromatischen Acetylene, wie Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots CH$ oder Tolan $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$, die gegen Natriumamalgam beständig sind, gehen durch **Eisessig und Zinkstaub** beim Kochen leicht in *Styrole* über; der letztere Kohlenwasserstoff liefert gewöhnliches *festes Stilben* $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (vgl. u.). Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ gibt bei mehrstündigem Kochen reine *Zimtsäure*. Rein aliphatische Acetylenderivate werden nach dieser Methode zu gesättigten Verbindungen reduziert. Acetylendikarbonsäure $COOH \cdot C \vdots C \cdot COOH$ zu *Bernsteinsäure* $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ [5]).

Auch durch **verkupferten Zinkstaub** kann die Reduktion der aromatischen Acetylene sehr gut bewirkt werden. Phenylacetylen liefert so neben *Styrol* $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ noch etwas *Diphenylbutadiën*.

$$2\,C_6H_5 \cdot C \vdots CH + H_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5.$$

Tolan geht mit demselben Reduktionsmittel in *flüssiges Isostilben* über [6]).

Darstellung von verkupfertem Zinkstaub. 40 ccm einer 20%igen Kupfersulfatlösung werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und 10 g Zinkstaub auf einmal unter Umschwenken hinzugegeben. Nach wiederholtem Dekantieren wird das Produkt scharf abgesogen und direkt verwandt [7]).

Über die Reduktion zweier Acetylenbindungen ist folgendes bekannt: In Δ^1-Stellung zu zwei Phenylen werden konjugierte Acetylenbindungen durch lange dauernde Einwirkung von verkupfertem Zink in Alkohol bis zu einem System *konjugierter Aethylenbindungen* reduziert, bei kurz dauernder Einwirkung entsteht ein System mit einer Äthylen- und einer Acetylenbindung [8]). Durch **Natriumamalgam** wird die Diacetylendikarbonsäure I bei guter Kühlung zu *Hydromukonsäure* II, in der Hitze zu *Adipinsäure* III reduziert [9]):

$$\text{I } COOH \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot COOH \rightarrow \text{II } COOH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$\rightarrow \text{III } COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH.$$

Durch **Natrium und Alkohol** soll die Tetrolsäure $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ zu *Krotonsäure* $CH_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$ nach Holleman und Aronstein [5]) reduziert, nach Fittig [10]) dagegen nicht verändert werden, doch haben

---

[1]) v. Wilde, B. 7, 353 (1874).
[2]) Sabatier und Senderens, C. r. 128, 1173 (1899).
[3]) Billitzer, M. 23, 199 (1902).
[4]) Moissan, C. r. 127, 911 (1898); C. 1899, I 174.
[5]) Holleman und Aronstein, B. 21, 2833 (1888); 22, 1181 (1889).
[6]) Straus, A. 342, 260 ff. (1905). [7]) Straus, A. 342, 238 Anm. 107 (1905).
[8]) Straus, A. 342, 201, 238, 249 (1905). [9]) Baeyer, B. 18, 680 (1885).
[10]) Fittig, A. 268, 98 (1892).

Moureu und Delange[1]) die Propiolsäure $CH : C \cdot COOH$ und die homologen Säuren, z. B. $(CH_3)_3C \cdot C : C \cdot COOH$ auf diesem Wege zu gesättigten Fettsäuren reduziert. Karbinole, wie z. B. $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CHOH \cdot CH_3$, sind mit Natrium und Alkohol ebenfalls reduzierbar[2]).

2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe.

Olefinische Fettkohlenwasserstoffe werden durch Wasserstoff nicht leicht und erst bei höherer Temperatur reduziert: leichter bei Gegenwart von **Platinschwarz als Kontaktsubstanz** bei etwa 100°[3]). Besser noch gelingt die Reduktion durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit konzentrierter **Jodwasserstoffsäure** (1,7) und **rotem Phosphor** auf 220—240°. So ist z. B. Dezylen $C_{10}H_{20}$ in *Normaldekan* $C_{10}H_{22}$ überführbar[4]). Natrium und Alkohol ist auf olefinische Doppelbindungen ohne Wirkung, so wird z. B. Hexadezylen nicht verändert[5]). Auch die Terpenkohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung sind durch Natrium und Alkohol nicht reduzierbar, ebenso wenn mehrere nicht konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind; daher bleiben Limonen (I) oder Terpinolen (II) intakt dabei. Phellandren wird durch Natrium und Äthylalkohol nicht, wohl aber durch Natrium und Amylalkohol zu *Dihydrophellandren* $C_{10}H_{18}$ reduziert. Danach scheint es zwei konjugierte Doppelbindungen (s. u.) zu besitzen, was durch die Synthese des α-Phellandrens (III) durch Wallach[6]) neuerdings bewiesen ist.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_3 \quad (H \quad Cl) \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_3$$

$$\text{III}\quad C_3H_7 \cdot CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH : CH \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_3.$$

Reduktion von Limonen zu Dihydrolimonen. Man lagert an Limonen ein Mol. Salzsäure (s. Formel) an und reduziert dies Hydrochlorid durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Natrium unter Eiskühlung, wobei man die Dihydroverbindung quantitativ erhält. In der Siedehitze wird Salzsäure abgespalten. Diese ganz allgemeine Methode ist bei ungesättigten Säuren in etwas anderer Form vielfach angewandt worden (s. u.). Ebenso läßt sich *Dihydrotanaceten* darstellen[7]).

Bei beständigeren Verbindungen kann der Ersatz auch durch Natrium und Alkohol in der Siedehitze erfolgen, so z. B. beim Sabinenmonohydrochlorid, das dabei in *Dihydroterpinen* übergeht[8]).

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens sind fast alle Substanzen mit Doppelbindungen in gesättigte überführbar, wenn man ihre Dämpfe mit trocknem, überschüssigen Wasserstoff gemischt über frisch bei 270—300° reduziertes, fein verteiltes **Nickel** leitet, wovon oft nur wenige Gramm genügen. Die Umsetzungstemperatur muß der Natur der verschiedenen Verbindungen angepaßt sein und übersteigt am besten gewöhnlich nicht 250°; meist ist niedrigere Temperatur günstiger. Bezüglich der Beschreibung

[1]) Moureu und Delange, C. r. 132, 989 (1901); 136, 554 (1903).
[2]) Klages, B. 39, 2587 (1906). [3]) v. Wilde, B. 7, 353 (1874).
[4]) Krafft, B. 16, 1718 (1883). [5]) Klages, B. 36, 3586 Anm. 2 (1903).
[6]) Wallach, A. 359, 283 (1908). [7]) Semmler, B. 36, 1033 (1903).
[8]) Semmler, B. 40, 2959 (1907).

des dazu nötigen Apparats siehe Mailhe [1]) und E. Fischer [2]). Außer dem Nickel sind besonders metallisches **Kupfer und Platin** anwendbar, bei ersterem liegt die Reaktionstemperatur stets höher, und es treten daher eher sekundäre Reaktionen ein. Äthylen, mit Wasserstoff gemischt, über auf 150° erhitztes Nickel geleitet, ergibt reines *Aethan*, wenn man das Gasgemisch nachher durch Waschflaschen mit Brom und Kalilauge gehen läßt. Oberhalb 300° entsteht wesentlich Methan und Kohle. Ebenso gibt Propylen unterhalb 160° glatt *Propan*, Trimethyläthylen *Methylbutan*, β-Hexen normales *Hexan*, Kaprylen *Oktan* usw. Oberhalb 200° erfolgt Sprengung der Kette.

Platinschwarz wirkt fast genau wie Nickel, Kupfer reduziert z. B. Propylen erst bei 260° und Kaprylen bei 215° langsam und unvollständig zu *Propan* bzw. *Oktan*, dagegen wird Trimethyläthylen und β-Hexen nicht reduziert; es scheinen also hierbei nur α-Äthylenkohlenwasserstoffe reduziert zu werden [3]).

Von den Terpenen werden Limonen (Formel s. o.) bei 185—200° und Menthen (I) bei 170—180° durch Nickel reduziert zu *Methylisopropylzyklohexan* (II),

$$\text{I } C_3H_7\cdot C\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CH_3 \longrightarrow \text{II } C_3H_7\cdot CH\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CH_3$$

Kupfer dagegen liefert bei 200° aus Limonen nur *Dihydrolimonen*, es wird also auch hier nur die α-Äthylenbindung aufgehoben. Auch andere Terpene unterliegen derselben Reduktion durch das Nickel, wie Silvestren, Terpinen usw. [4]).

Olefinische Derivate der Benzolreihe, die je nach Lage der Doppelbindung zum Benzolkern als Δ^1, Δ^2 ... Styrole bezeichnet werden können, sind, wenn sie der Formel $Ar\cdot CH:CH_2$, $Ar\cdot CR:CH_2$ oder $Ar.CR:CHR$ entsprechen, durch **Natrium** und **Alkohol** zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzierbar. Behandelt man z. B. 5 g des Dimethylstyrols $C_6H_5\cdot C(CH_3)=CH\cdot CH_3$ mit 5 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol, so erhält man glatt *sek.-Butylbenzol* $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ [5]). R kann in obigen Formeln auch ein aromatisches Radikal sein, *gem*-Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2:C:CH_2$ wie Stilben $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ sind leicht nach derselben Methode reduzierbar [6]). Die Reduktion findet hier auch zuweilen schon durch **Natriumamalgam** statt. Der rote Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthylen wird in siedender alkoholischer Lösung dadurch zu *Dibiphenylenäthan* reduziert [7]), und das analoge Biphenylendiphenyläthylen ebenso in heißer amylalkoholischer Lösung zum zugehörigen Äthan [8]).

$$\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle C:C\Big\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ \\ C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CH\cdot CH\Big\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ \\ C_6H_5\end{matrix}$$

Nicht reduzierbar sind meist die Styrole der Formel $C_6H_5\cdot CH:CR_2$, z. B. $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot C(C_2H_5):C(CH_3)_2$, wie ferner die Styrole der Mesitylenreihe (mit Ausnahme des Vinylmesitylens), auch nicht durch Natrium und Amylalkohol, wohl aber durch **Jodwasserstoff** (127°) **und Phosphor** bei 200° [9]). Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das 1-Phenylkumaron, das,

---

[1]) Mailhe, Ch. Z. 1907, 1083. [2]) E. Fischer, organ. Präparate 1905, S. 38.
[3]) Sabatier und Senderens, C. r. 124, 1358 (1897); 130, 1761 (1900); 131, 40 (1900); 134, 1127 (1902). [4]) Sabatier und Senderens, C. r. 132, 1254 (1901).
[5]) Klages, B. 35, 2633 (1902). [6]) Klages, B. 35, 2646 (1902).
[7]) van Dorp und de la Harpe, B. 8, 1049 (1875).
[8]) V. Kaufmann, B. 29, 75 (1896). [9]) Klages, B. 37, 924, 1721 (1904).

obwohl ein Styrol der ersten Form. leicht durch Natrium und Alkohol reduziert wird zum *o-Oxydibenzyl*, also unter Ringspaltung, während das isomere 2-Phenylkumaron nur zum 2-Phenylkumaran reduziert wird [1]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}\right\rangle C\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2\end{matrix}\right. CH_2\cdot C_6H_5;\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\C\cdot C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH_2$$

Zu den Δ^1-Styrolen sind auch die in der Natur vorkommenden, die Propenylgruppe enthaltenden Phenoläther, wie Anethol und Asaron, zu rechnen, sowie die durch Umlagerung aus den natürlichen Allylverbindungen Eugenol, Apiol und Safrol hervorgehenden Isomeren Isoeugenol, Isoapiol und Isosafrol. Alle diese sind durch Natrium und Alkohol leicht in gesättigte Phenoläther überführbar, während die die Allylgruppe noch enthaltenden Δ^2-Styrole so nicht reduzierbar sind, so daß man hierdurch die Propenyl- von der Allylgruppe unterscheiden kann. Es ist also z. B. reduzierbar [2])

$$\underset{\text{Isosafrol}}{CH_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_3},\ \text{nicht dagegen}\ \underset{\text{Safrol}}{CH_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2}$$

Treten in Phenoläther die Gruppen $—CR:CHR$ oder $—CH:CR_2$ ein, so verlieren sie ebenfalls die Reduzierbarkeit durch Natrium und Alkohol. Ungesättigte freie Phenole scheinen ebenfalls auf diesem Wege nicht reduzierbar zu sein; o-Oxydiphenyläthylen $\begin{matrix}(OH)\cdot C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}\!\!\left.\right\rangle C:CH_2$ mußte erst methyliert werden, ehe es der Reduktion zum *o-Methoxydiphenyläthan* zugänglich war [3]). Sind im Molekül konjugierte Doppelbindungen vorhanden, so treten, auch bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, der Regel gemäß zwei Wasserstoffatome an die Enden in 1 und 4, so daß aus $\Delta^{1,3}$-Styrolenen *Δ^2-Styrole* werden. Phenylbutadiën geht über in *Δ^2-Phenylbuten*

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3,$$

Phenylpentadiën liefert *Δ^2-Phenylpenten*. Diese so gewonnenen Δ^2-Styrole sind ebenfalls nicht reduzierbar wie die natürlichen. Erhitzt man sie aber in bekannter Weise mit alkoholischem Kali auf 160—180°, so lagern sie sich wie die natürlichen Allylkörper in Δ^1-Styrole um, die nun sofort zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzierbar sind [4]).

Konjugierte Doppelbindungen sind auch unter Umständen sehr leicht durch **Aluminiumamalgam** in feuchtem Äther reduzierbar. Dies Verhalten ist z. B. beobachtet worden bei Fulvenen, nämlich dann, wenn die außerhalb des Zyklopentadiënringes liegende Doppelbindung noch Phenyl oder Karboxyl trägt. So werden z. B. reduziert Benzylideninden (I) zu *Benzylinden*, Benzofulvenkarbonsäure (II) zu *Indenessigsäure*, Benzalfluoren zu *Benzylfluoren* u. a. m. [5]).

---

[1]) R. Stoermer, B. 36, 3982 (1903).
[2]) Ciamician und Silber, B. 23, 1162, 2285 (1890); vgl. Klages, B. 32, 1436 (1899).
[3]) Stoermer und Kippe, B. 36, 4008 (1903).
[4]) Klages, B. 37, 2301 (1904); 40, 1768 (1907).
[5]) Thiele, A. 347, 249, 275, 290 (1906).

$$\text{I}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH\cdot C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\!\!\diagup CH \\ CH \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{II}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH\cdot COOH \\ CH \\ CH \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\cdot CH_2\cdot COOH \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right.$$

Diese Reduktionen widersprechen der Regel von H. Wislicenus[1]), wonach aliphatische Doppelbindungen durch Aluminiumamalgam nicht angegriffen werden; hier scheint die Reduktion durch die Anhäufung von Doppelbindungen und die Anwesenheit des Zyklopentadiënringes zustande zu kommen. Nicht reduziert werden Tetraphenyläthylen, Dimethylfulven,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>C:C(CH_3)_2$$

Anthracen, Diphenylbutadiën usw.

3. Reduktion ungesättigter Alkohole.

Ungesättigte Alkohole sind nach den älteren Methoden ungemein schwer zu gesättigten Verbindungen zu reduzieren. Allylalkohol widersteht der Reduktion durch Natriumamalgam sowie durch Zink und Salzsäure. Zink und Schwefelsäure liefert eine geringe Menge *Propylalkohol*[2]). Die Reduktion gelingt dagegen mit einer Ausbeute von 15 %, wenn man in konzentriert alkalischer Lösung unter beständiger Kühlung **metallisches Aluminium** in Form von Spänen einwirken läßt[3]). Auch nach der Methode von Sabatier und Senderens gelingt sie, beim Überleiten der mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über Nickel bei 130—170°, oder über Kupfer oberhalb 180°, wobei direkt *Propylalkohol* entsteht[4]).

Bei schwer flüchtigen Alkoholen führt eine neuere, anscheinend sehr allgemeine Methode glatt zum Ziele. Man leitet einfach in eine ätherische Lösung der betreffenden Verbindung **bei Gegenwart von Platinschwarz Wasserstoff** ein. Der nach bekannten Methoden nicht reduzierbare Alkohol Phytol $C_{20}H_{40}O$ kann hierdurch in *Dihydrophytol* $C_{20}H_{42}O$ übergeführt werden, wobei daneben noch der Kohlenwasserstoff *Phytan* entsteht. Der Oleinalkohol $C_{18}H_{36}O$ (Gewinnung aus Ölsäure s. Red. Gr. XI, 2) läßt sich auf dieselbe Art quantitativ zum *Oktadezylalkohol* $C_{18}H_{38}O$ reduzieren, ebenso der Eruzylalkohol $C_{21}H_{41}\cdot CH_2OH$ zum *Dokosylalkohol* $C_{21}H_{43}\cdot CH_2OH$. Geraniol wird erst nach mehrtägigem Einleiten von Wasserstoff zum Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (40 %) neben dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ (60 %) reduziert. Das nach den üblichen Methoden nicht reduzierbare Cholesterin $C_{27}H_{46}O$ wird nach diesem Verfahren in zwei Tagen zum *Dihydrocholesterin* $C_{27}H_{48}O$[5]) hydriert, wenn man ein Drittel des Gewichts an Platinmohr der ätherischen Lösung hinzufügt[6]).

Darstellung von Platinmohr. *50 g Platinchlorid werden in 50—60 ccm Wasser gelöst, mit 70 ccm käuflichen Formaldehyds und unter guter Kühlung mit 50 g*

---

[1]) H. Wislicenus, J. pr. 54, 65 (1896). [2]) Linnemann, B. 7, 856 (1874).
[3]) Speranski, C. 1899, II 181. [4]) Sabatier, C. r. 144, 879 (1907).
[5]) Identisch mit dem β-Cholestanol von Diels und Abderhalden, B. 39, 884 und 1371 (1906).
[6]) Willstätter und Mayer, B. 41, 1475, 2199 (1908).

Natriumhydroxyd, gelöst in 50 g Wasser, versetzt. Nach zwölf Stunden wird durch häufiges Dekantieren ausgewaschen und dann getrocknet. Das bei dem obigen Verfahren zuweilen als Organosol in den Äther gegangene Platin wird durch häufiges Abdampfen oder durch Schütteln mit Natriumsulfat entfernt[1]).

4. Reduktion ungesättigter Aldehyde.

Für die Reduktion ungesättigter Aldehyde zu gesättigten sind wenig allgemeine Methoden bekannt. Wenn sich die Doppelbindung an einer durch **Natrium und Alkohol** angreifbaren Stelle befindet (vgl. oben S. 178 unter 2), so empfiehlt es sich, den Aldehyd nach vorhergegangener Acetalisierung damit zu reduzieren. Auf diese Weise läßt sich Zimtaldehyddimethylacetal $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OCH_3)_2$ leicht in die Hydroverbindung überführen, die durch Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure zum gesättigten *Hydrozimtaldehyd* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ verseift wird[2]). In anderen Fällen dürfte das für die ungesättigten Alkohole (s. o. 3.) angegebene Verfahren, ebenfalls nach vorheriger Acetalisierung, anwendbar sein.

Die Reduktion scheint ohne eine solche auch ausführbar zu sein, wenigstens haben Lieben und Zeisel[3]) das Methyläthylakroleïn $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$ (25 g) bei vierwöchigem Stehen mit 65 g **Eisenfeile** und 320 g **Essigsäure** (von 60%) in der Kälte zum *Methylpropylacetaldehyd* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ reduzieren können. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, destilliert, das Destillat nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalk rektifiziert und der Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt.

5. Reduktion ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen und bimolekularen Diketonen.

Für die Reduktion der ungesättigten Ketone kommen im allgemeinen nur schwache Reduktionsmittel in Frage, da andernfalls die Karbonylgruppe angegriffen wird. (Vgl. Red. Gr. VI, 5, S. 149.)

Behandelt man Benzalacetophenon $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit **Zinkstaub und Eisessig**, so geht es in *Benzylacetophenon* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ über[4]). Das hydroaromatische Karvon geht durch **Zinkstaub und alkoholisches Natron** gut in *Dihydrokarvon* über, wobei ein pinakonähnliches Nebenprodukt gebildet wird[5]). Das zweifach ungesättigte Karvon verliert also dabei nur die Doppelbindung in der α-β-Stellung:

```
CH  = C(CH3) · CO                    CH2 — CH(CH3) — CO
|              |                     |               |
CH2 — CH ——— CH2      ——→            CH2 — CH ——— CH2
      |                                    |
CH3 — C : CH2                        CH3 — C : CH2
```

Außer den genannten Reduktionsmitteln kann auch mit Vorteil **Natriumamalgam** in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung verwandt werden. Besonders die α-β-ungesättigten Ketone sind auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht worden.

Reduktion von Benzalaceton. Man löst z. B. 100 g Benzalaceton $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ in 300 ccm Alkohol und versetzt allmählich mit 1500 g 2½%igem Natriumamalgam und hält bei 10—15° die Flüssigkeit durch 50%ige Essigsäure schwach sauer. Man verdünnt

---

[1]) Loew, B. 23, 289 (1890); Willstätter und Mayer, B. 41, 1477 (1908).
[2]) E. Fischer und Hoffa, B. 31, 1991 (1898).
[3]) Lieben und Zeisel, M. 4, 23 (1883). [4]) Schneidewind, B. 21, 1325 (1888).
[5]) Wallach und Schrader, A. 279, 379 (1894).

dann mit der zehnfachen Menge Wasser und äthert mehrfach aus. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl erstarrt zum Teil und läßt sich durch Behandeln mit Alkohol leicht von dem festen Anteil befreien. Destilliert man den übrigen Anteil, so geht bei 235—236° das *Benzylaceton* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ über (33 % Ausbeute). Bei weiterem Erhitzen im Vakuum destillieren noch größere Mengen der festen Verbindung, die ein *Diketon* darstellt[1]).

Bei der Reduktion der beiden Benzaläthylmethylketone entstehen ca. 60 % der zugehörigen Benzyläthylmethylketone,

$$C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_8$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

die Diketone nur in kleiner Menge; beim Kuminaläthylmethylketon erhält man schon 75 % an Reduktionsprodukt[2]).

Die als Nebenprodukte sich bildenden Diketone sind Verbindungen von beispielsweise folgendem Typus:

$$\underset{\text{Benzalaceton}}{2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\quad \text{Diphenyloktadion} \end{array}$$

Sie entstehen viel bequemer bei der Reduktion der ungesättigten Ketone in absolut ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam,** wobei das bimolekulare Produkt besonders im Aluminiumschlamm verbleibt und durch öfteres Auskochen mit Alkohol extrahiert wird (20 % Ausbeute). Bei Verwendung dieses Reduktionsmittels tritt die Bildung des hydrierten monomolekularen Produktes mehr in den Hintergrund[3]).

Die Reaktion dürfte wohl als eine Addition des entstandenen gesättigten Ketons an noch ungesättigtes Keton aufzufassen sein.

Vorländer[4]) hat beobachtet, daß Additionsprodukte von Ketomethanen an ungesättigte Ketone in ätherischer Lösung in viel größerer Menge entstehen als in alkoholischer oder wäßriger Lösung, in der bereits wieder Spaltung eintritt; daher wird es begreiflich, daß Aluminiumamalgam, das in ätherischer Lösung verwandt werden kann, eine viel größere Menge des bimolekularen Produkts von Harries erzeugt, als in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam entsteht.

Auch bei den α-β-ungesättigten Ketonen der Fettreihe tritt bei der Reduktion eine analoge Kondensation auf, so beim Mesityloxyd, dessen bimolekulares Reduktionsprodukt aber sofort unter Wasserverlust in eine ringförmige Verbindung übergeht[5]).

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ (CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2C - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ (CH_3)_2C - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2C - C{-}CO \cdot CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad \rangle C \cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C - CH_2 \end{array}$$

Bei Anwesenheit negativer Reste, wie z. B. beim Phenoxybenzalaceton $C_6H_5 \cdot CH : C(OC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ bleibt die Bildung solcher Diketone aus[6]).

Bei zyklischen ungesättigten Ketonen tritt die gleiche Reaktion auf. Methylzyklohexenon liefert ein bimolekulares Keton, ebenso das Karvon[7]) und das heterozyklische Acetylkumaron[8]).

---

[1]) Harries und Eschenbach, B. 29, 380 (1896).
[2]) Harries und Müller, B. 35, 966 (1902); Harries, A. 330, 259 (1903).
[3]) Harries u. Eschenbach, B. 29, 380 (1896). [4]) Vorländer, B. 33, 3185 (1900).
[5]) Harries u. Eschenbach, B. 29, 387 (1896). [6]) Stoermer u. Wehln, B. 35, 3549 (1902).
[7]) Harries und Kaiser, B. 31, 1806 (1898).
[8]) Stoermer u. Möller, Privatmitteilg.; Möller, Diss., Rostock 1905, S. 24.

Ungesättigte aliphatische Ketone lassen sich auch nach Sabatier-Senderens in gesättigte umwandeln.

Man leitet sie in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über auf 180—190° erhitztes Nickel und behandelt das Reaktionsprodukt mit 60%iger Schwefelsäure, wobei unverändertes ungesättigtes Keton zerstört und etwa gebildeter Alkohol gelöst wird. Mesityloxyd liefert so *Methylisobutylketon* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Die beiden isomeren Methylheptenone, das natürliche $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wie das künstliche der Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, geben beide das gleiche *Methylheptanon* [1] $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

6. Reduktion ungesättigter Mono- und Dikarbonsäuren.

α-β-ungesättigte Säuren sind meist durch **Natriumamalgam** zu gesättigten Säuren reduzierbar, in der Fettreihe schlecht oder gar nicht, in der aromatischen Reihe leicht. In der Fettreihe tritt die Hydrierung meist beim Kochen leichter ein. so wird die Akrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig bei sechs- bis achtwöchiger Behandlung mit Natriumamalgam reduziert [2], auch bei kurzer Reduktion in saurer Lösung nicht, leicht dagegen bei 15stündigem Kochen mit **Zink und Schwefelsäure** [3]. Die das Phenyl enthaltende Zimtsäure ist leicht durch Natriumamalgam reduzierbar (10 g Zimtsäure, 200—250 g 2½%iges Amalgam) [4], ebenso leicht die Atropasäure [5] $CH_2:C(C_6H_5) \cdot COOH$. Die Benzoylaminozimtsäure muß, zur Vermeidung größerer Mengen von Nebenprodukten, durch die berechnete Menge Natriumamalgam reduziert werden [6]. Die das positive Methyl enthaltende Methakrylsäure $CH_2:C(CH_3) \cdot COOH$ wird nur langsam, bei zweitägiger Behandlung reduziert [7], ebenso die Krotonsäure in der Kälte, die aber beim Kochen schon nach fünf Stunden in *Buttersäure* übergeführt wird [8]. Angelika- und Tiglinsäure werden durch Natriumamalgam nicht verändert. die Hydrierung zur α-*Methylbuttersäure* gelingt dagegen leicht. wenn man das **Hydrobromid** der einen oder andern Säure in der Kälte mit der dreifachen Menge Natriumamalgam behandelt, unter beständiger Neutralisation durch verdünnte Säure [9]. Auch die **Hydrojodide** sind hierfür gut verwendbar [10].

Über die Reduktion α-β-ungesättigter Ester zu gesättigten Alkoholen vgl. Red. Gr. XI, 2, S. 172.

β-γ-ungesättigte Säuren lassen sich durch Natriumamalgam nicht weiter reduzieren. Hydrosorbinsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ geht selbst bei zehntägiger Einwirkung nicht in die gesättigte Säure über [11]. Die Reduktion zur normalen *Kapronsäure* gelingt erst nach **Anlagerung von Bromwasserstoff** oder besser **Jodwasserstoff** und Reduktion der Monojodkapronsäure durch **Natriumamalgam** unter guter Kühlung und dauernder Neutralisation durch verdünnte Schwefelsäure [12].

Da die Δ^2-Säuren beim Erwärmen mit Natronlauge in Δ^1-Säuren übergehen, so kann beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Wärme doch schließlich Reduktion erfolgen. Daher liefert Hydromukonsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot$

[1] Darzens, C. r. 140, 152 (1905). [2] Caspary und Tollens, A. 167, 255 (1873).
[3] Linnemann, A. 171, 292 (1874).
[4] Alexejew und Erlenmeyer, A. 121, 375 (1862).
[5] Fittig u. Wurster, A. 195, 164 (1879). [6] Erlenmeyer, A. 275, 15 (1893).
[7] Paul, A. 188, 57 (1877). [8] Baeyer, A. 251, 266 (1889).
[9] Pagenstecher, A. 195, 117 (1879). [10] E. Schmidt, A. 208, 253 (1881).
[11] Fittig und Barringer, A. 161, 313 (1872). [12] Fittig, A. 200, 48 (1880).

$CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ auf diese Weise zuerst die α-β-ungesättigte Säure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$ und dann *Adipinsäure*[1]) $COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$.

Auch die γ-δ-usw.-ungesättigten Säuren bleiben durch Natriumamalgam ganz unverändert, wie z. B. die Allylessigsäure. Behandelt man sie mit Bromwasserstoff, so ist die entstehende Bromvaleriansäure (ebenso wie oben) zur normalen *Valeriansäure* reduzierbar[2]).

Reduzierbar sind alle diese Säuren direkt durch Erhitzen mit **Jodwasserstoff** (127 °) **und rotem Phosphor.** So liefert die Undezylensäure $CH_2:CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ beim Erhitzen damit auf 200—220° und nachfolgende Behandlung mit etwas schwefliger Säure und dann mit Natriumamalgam die *Undekansäure*[3]), die Ölsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, ebenso die *Stearinsäure*[4]).

Sehr gut sind alle ungesättigten Säuren in gesättigte umzuwandeln, wenn man sie an einer Kathode von **platiniertem Platin mit elektrolytischem Wasserstoff** behandelt.

Elektrolytische Reduktion der Ölsäure. Man löst z. B. 25 Vol. Ölsäure in 200 Vol. Alkohol und 25 Vol. Wasser, gibt 5—10 Vol. 30%iger Schwefelsäure hinzu und reduziert nun bei einer Stromdichte von 1 Ampere pro Quadratmeter, einer Spannung von 4—6 Volt und einer Temperatur von 20—50°. Nach 7 Ampèrestunden ist alle Ölsäure hydriert und fällt beim Abkühlen als *Stearinsäure* aus.

Ebenso geht Erukasäure $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$ in *Behensäure* $CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH$ über. Ölsäureester wird zu *Stearinsäureester*. Die Reduktion gelingt auch an einer mit **Palladiumschwarz überzogenen Palladiumelektrode** oder an einer mit **Nickelschwamm präparierten Nickelelektrode**[5]).

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens gelingt die Reduktion ungesättigter Ester beim Überleiten ihrer mit **Wasserstoff** gemischten Dämpfe über **Nickel** bei 180°. Akryl- und Dimethylakrylsäureester liefern *Propion-* bzw. *Isovaleriansäureester*. Undezylensäureester wird zu *Undekansäureester*, Zimtsäureester *Phenylpropionester* usw., wobei der Benzolkern nicht hydriert wird. Δ^1-Tetrahydrobenzoësäureester gibt glatt *Hexahydrobenzoësäureester*[6]).

Ungesättigte Ester lassen sich auch in feucht-ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam** reduzieren. Zimtsäureester wird zu 55—65 % in *Hydrozimtsäureester* übergeführt, wobei ein pinakonähnliches Produkt, der *β-γ-Diphenyladipinsäureester* daneben entsteht: $COOR \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) CH_2 \cdot COOR$. Benzalmalonester geht ebenso in *Benzylmalonester* über[7]).

Einen wesentlichen Fortschritt bietet das Verfahren von Leprince und Siveke[8]), nach dem ungesättigte Fettsäuren oder deren Glyzeride in gesättigte Verbindungen übergeführt werden, wenn man in ein erwärmtes Gemisch von z. B. Ölsäure mit feinem, frisch reduzierten **Nickelpulver** einen kräftigen **Wasserstoffstrom** leitet. So wird Ölsäure vollständig in *Stearinsäure* übergeführt. Ein weiterer Fortschritt ist die Verwendung von fein verteilten **Palladium** oder **Platin,** wobei die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur gelingt. Leit

---

1) Baeyer, A. 251, 279 (1889). 2) Messerschmidt, A. 208, 93 (1881).
3) Krafft, B. 11, 2219 (1878). 4) Goldschmidt, J. 1876, 579.
5) Böhringer und Söhne, D.R.P. 187788 und 189332 (1907).
6) Darzens, C. r. 144, 328 (1907). 7) Henle, A. 348, 16 (1906).
8) Leprince und Siveke, C. 1903, I 1199, D.R.P 141029 (1903).

..an in eine ätherische Lösung von Ölsäure bei Gegenwart von Platinschwarz .. diese Gruppe, 3, S. 180) Wasserstoffgas, so sind nach einer halben Stunde 4 %, nach fünf Stunden 90 % Ölsäure in *Stearinsäure* übergeführt [1]). Vgl. oben ..ei den ungesättigten Alkoholen. Auch **kolloidales Palladium** reduziert un..esättigte Säuren in ausgezeichneter Weise zu gesättigten Säuren, so die Fumar-, ..aleïn- und Zimtsäure, ferner pflanzliche und tierische Fette [2]).

Ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen werden stets, der ..egel gemäß, in der Weise reduziert, daß Wasserstoff nur an die Enden des ..ystems addiert wird. Behandelt man z. B. Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ mit **Natriumamalgam,** so geht sie lediglich in *Hydrosorbinsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ über [3]). Ebenso liefert die von Döbner [4]) ..ntdeckte Vinylakrylsäure $CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, wenn sie vorsichtig in ..arker Verdünnung unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlensäure mit 300 g ..2 %igem Natriumamalgam reduziert wird, *β-γ-Pentensäure* $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Andernfalls findet Umlagerung zur *α-β*-Säure statt [5]).

Ganz analog erhält man aus Piperinsäure $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ ..i gleich vorsichtiger Reduktion *α-Hydropiperinsäure* $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, die sich aber, wenn die Reduktion ohne besondere Vorsichtsmaßregeln vor..genommen wird, zur *β*-Hydropiperinsäure $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ um..gert und dann allmählich in Tetrahydropiperinsäure übergehen kann [6]).

Ungesättigte zweibasische Säuren lassen sich durch Natriumamalgam oder ..im Erwärmen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure reduzieren. So geht ..umar- und Maleinsäure in *Bernsteinsäure* über [7]), ebenso die homologen Säuren ..itrakon- und Mesakonsäure in *Brenzweinsäure* [8]). Die Reduktion kann ..ch bewirkt werden durch längeres Erwärmen der Säuren mit **Titansulfat** $Ti_2(SO_4)_3$ [9]).

7. Hydrierung der Ringsysteme des Benzols, Naphtalins, Anthrazens, Karbazols usw.

Die Hydrierung des Benzolkerns ist zuerst mit **Jodwasserstoffsäure** ..rsucht worden. Erhitzt man Benzol mit einem großen Überschuß konzen..triertester Jodwasserstoffsäure, so entsteht ein Kohlenwasserstoff, den Berthelot [10]) f.. normales *Hexan* hielt, der sich aber nach neueren Untersuchungen als *Methylpentamethylen* herausstellte [11]).

Solche Umlagerungen sind in der Gruppe des Hexamethylens öfter durch Jodwasser..stoff veranlaßt worden, so geht das Jodid des Hexamethylens $C_6H_{11}J$ durch dasselbe Agens ..enfalls in *Methylpentamethylen* $C_5H_9 \cdot CH_3$ über, das des Methylhexamethylens in *Dimethylp..tamethylen,* während die Bromide durch **Zink und Salzsäure** zu normalen *Hexam..thylenen* reduziert werden [12]).

---

1) Fokin, C. 1906, II 758; 1907, II 1324.
2) Paul und Gerum, B. 41, 2273 (1908); Paal und Roth, B. 41, 2282 (1908).
3) Fittig und Barringer, A. 161, 309 (1872)
4) Döbner, B. 35, 1140 (1902). 5) Thiele und Jehl, B. 35, 2320 (1902).
6) Fittig und Buri, A. 216, 171 (1882); Fittig und Weinstein, A. 227, 32 (1885).
7) Kekulé, A. Spl. 1, 133 (1861). 8) Kekulé, A. Spl. 1, 338; 2, 95 (1862—63).
9) Neville, B. 36, 168 (1903). 10) Berthelot, J. pr. [1] 104, 103 (1868).
11) Kižner, C. 1897, II, 345. 12) Zelinsky, C. 1897, II 344.

Die Homologen des Benzols lassen sich durch Erhitzen mit trocknen **Phosphoniumjodid** PH_4J hydrieren. Benzol bleibt selbst bei hoher Temperatu unangegriffen. Toluol C_7H_8 geht bei 310° teilweise in *Dihydrotoluol* C_7H_{10} übe Xylol gibt *Tetrahydroxylol*, $C_8H_{10} \rightarrow C_8H_{14}$, bei 350°, Mesitylen C_9H_{12} liefer verhältnismäßig leicht reines *Hexahydromesitylen* C_9H_{18} neben niedriger hydrierte Produkten[1]).

Darstellung und Eigenschaften des Phosphoniumjodids. *Zu einer Lösun von 10 Teilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff fügt man in einer Retorte unter Abkühlun 17,5 Teile Jod in kleinen Portionen, destilliert das Lösungsmittel, zuletzt in einem Kohle säurestrom, ab und läßt, nachdem man die Retorte mit einem langen weiten Abzugsroh verbunden, aus einem Tropftrichter 5 Teile Wasser langsam zutropfen, wobei jedesm heftige Reaktion erfolgt. Schließlich wird die Retorte erwärmt und bis zum schwache Glühen erhitzt, um alles Phosphoniumjodid in die Glasrohre überzutreiben, die nac Beendigung der Operation zur Gewinnung des Präparats zerschlagen wird*[2]). *Ausbeu ca. 12 g.*

$$5J + 9P + 12H_2O = 5PH_4J + 4HPO_3$$

Erhitzt man 3 g amorphen Phosphor mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) im Ro 12 Stunden auf 100°, so ist der Phosphor völlig verschwunden und nach dem Erkalt haben sich etwa 8 g Phosphoniumjodid abgeschieden[3]). $2P + 3H_2O = H_3PO_3 + PH$ *oder* $8P + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5PH_3$. *Das bei Reduktionen mit Jodwasserstoff fr werdende Jod wird nach A. W. Hofmann*[4]) *durch Phosphorwasserstoff sofort unschä lich gemacht:* $5J + 4PH_3 = PJ_2 + 3PH_4J$. *Vgl. S. 136. Nach Baeyer besteht se Reduktionswirkung im Zerfall nach der Gleichung:* $PH_4J = PJ + 4H$.

Bei den kondensierten Ringsystemen kann Jodwasserstoff und Phosph je nach Mengenverhältnissen und Temperaturen die verschiedensten Reduktion stufen erzeugen. Anthracen $C_{14}H_{10}$, das in *Dihydroanthracen* $C_{14}H_{12}$ am best durch **Natriumamalgam** in alkoholischer Lösung übergeht, kann in diesel Verbindung auch durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen mit fünf Teilen **Jo wasserstoffsäure** (127°) und $^1/_4$ Teil **rotem Phosphor** auf 160—170° üb geführt werden, während Anthrachinon schon im offenen Gefäß damit das *Bihydr* liefert[5]). Erhitzt man einen Teil des Bihydrürs mit $^1/_4$—$^1/_3$ Teil rotem Phosph und fünf Teilen Jodwasserstoff (127°) zehn bis zwölf Stunden auf 200—22 im Rohr, so erhält man *Hexahydroanthracen* $C_{14}H_{16}$. Man preßt es vom b gleitenden Öl ab und destilliert. Siedepunkt 290° und Schmelzpunkt 63°. Erhitzt man Anthracen (15 Teile) mit einem großen Überschuß von Jodwass stoff (8 g vom spezifischen Gewicht 1,7) und Phosphor (1,5 g) zwölf Stund auf 250°, so entsteht *Anthracenperhydrür* $C_{14}H_{24}$ [7]).

Phenanthren $C_{14}H_{10}$ geht ebenso, zunächst in das *Tetrahydrür*, dann in das *P hydrophenanthren* $C_{14}H_{24}$ über. Für den ersteren Zweck verwendet man auf 6 g Phenanth 7 g Jodwasserstoffsäure (127°) und 1,5 g roten Phosphor, und erhitzt 6—8 Stunden 210—240°[8]), für den letzteren auf 6 g des Kohlenwasserstoffs 30—36 g der Säure und 7 g Phosphor und erhitzt 12—16 Stunden auf 250—260°[9]).

An Stelle der oft lästigen Jodwasserstoffmethode kann man sich für vie Fälle mit demselben Erfolge der Reduktionswirkung von **Natrium und Am alkohol** bedienen, die Bamberger und Lodter zuerst für diesen Zwe verwandt haben. Die Grenzen der Reduktionswirkung ergeben sich aus folgen

[1]) Baeyer, A. 155, 267 (1870). [2]) Baeyer, A. 155, 269 (1870).
[3]) E. Fischer, B. 35, 3793 Anm. 2 (1902). [4]) A. W. Hofmann, A. 103, 355 (18
[5]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. 7, 265 (1870); Liebermann, A. 212, 5 (18
[6]) Gräbe und Liebermann, A. Spl. 7, 273 (1870).
[7]) Lucas, B. 21, 2510 (1888). [8]) Gräbe, A. 167, 154 (1873).
[9]) Liebermann und Spiegel, B. 22, 779 (1889).

Übersicht: Diphenyl $C_{12}H_{10}$ gibt *Tetrahydrodiphenyl* $C_{12}H_{14}$ und Reten $C_{18}H_{18}$ *Tetrahydroreten* $C_{18}H_{22}$, beides Kohlenwasserstoffe, die mit Jodwasserstoff überhaupt nicht zu erhalten sind. Naphtalin $C_{10}H_{8}$ liefert mit Natrium und Äthylalkohol nur *Dihydronaphtalin* $C_{10}H_{10}$, mit Natrium und Amylalkohol dagegen *Tetrahydronaphtalin* $C_{10}H_{12}$. Anthracen kann in *Dihydroanthracen*, Phenanthren in *Tetrahydrophenanthren*, Acenaphten in *Tetrahydroacenaphten* übergeführt werden. Man verwendet das anderthalb- bis zweifache der theoretischen Menge Natrium und auf etwa 15 g davon 150 g Amylalkohol, gießt dann in Wasser, hebt die leichtere Schicht ab, trocknet und fraktioniert oder kristallisiert den Alkoholrückstand um[1]. Phenanthren läßt sich nach der oben unter 6. angegebenen Methode von Fokin glatt in *Dihydrophenanthren* überführen[2].

Die Benzolkerne in mehrkernigen, teilweise heterozyklischen Verbindungen lassen sich nach beiden Methoden hydrieren. Der Benzolring des Tetrahydrochinolins $C_9H_{11}N$ läßt sich durch 5-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) und Phosphor auf 230—240° vollständig hydrieren, so daß *Dekahydrochinolin* $C_9H_{17}N$ (neben anderen Produkten) entsteht[3], und ähnlich entsteht aus Karbazol *Hexahydrokarbazol*[4].

Reduziert man Karbazol (I) (20 g) mit Natrium (35 g) und Amylalkohol (500 g), so entsteht *Tetrahydrokarbazol* (II) neben der *Hexahydro*verbindung (III), die man trennt, indem man das Reduktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die Hexahydroverbindung als starke Base ein Salz bildet, während dem Tetrahydrokarbazol diese Fähigkeit abgeht. Die Ausbeute beträgt 60%[5].

I $C_6H_4 — C_6H_4$ / NH ⟶ II $C_6H_4 — C_6H_8$ / NH ⟶ III $C_6H_4 — C_6H_{10}$ / NH

Nach der Methode von Sabatier und Senderens (Red. Gr. XIII, 2) lassen sich die verschiedensten Ringsysteme leicht und glatt hydrieren. Benzol liefert bei 170—200° mit 80% Ausbeute *Zyklohexan* C_6H_{12}. Das Reaktionsprodukt wird durch Salpeterschwefelsäure vom Benzol befreit. Ebenso sind alle Benzolhomologen reduzierbar bei Temperaturen bis höchstens 250°. Sind die Seitenketten länger als CH_3, so darf die Temperatur nicht über 150° steigen, da sonst Absplitterungen eintreten und Gemische entstehen. Man erhält so die verschiedenen *Dimethyl-* und *Trimethylzyklohexane* aus den Xylolen und Kumolen. Styrol liefert *Aethylzyklohexan*, Naphtalin bei 200° *Tetrahydronaphtalin*[6]. Hydriert man das letztere nochmals bei 175—180°, so nimmt es noch sechs Wasserstoffatome auf und geht in *Dekahydronaphtalin* über[7]. Anthracen bildet bei 250° *Tetrahydroanthracen* und dies bei nochmaliger Hydrierung bei 190° *Oktohydroanthracen* und schließlich das Perhydrür $C_{14}H_{24}$[8].

9. Hydrierung von Aminen, Phenolen und Karbonsäuren der Benzolreihe.

Nach der soeben unter 7. zuletzt angeführten Methode gehen einkernige aromatische Amine, die weder mit Natrium und Amylalkohol noch bei Verwendung noch höher siedender Alkohole, wie Oktylalkohol, reduzierbar sind,

[1] Bamberger und Lodter, B. 20, 3075 (1887); Bamberger und Kitschelt, B. 23, 1561 (1890).
[2] J. Schmidt und Fischer, B. 41, 4225 (1908).
[3] Bamberger und Williamson, B. 20, 3075 (1887).
[4] Gräbe und Glaser, A. 163, 352 (1872). [5] Zanetti, B. 26, 2006 (1893).
[6] Sabatier und Senderens, C. r. 132, 1254 (1901).
[7] Leroux, C. r. 139, 672 (1904). [8] Godchot, C. r. 139, 604 (1904).

beim Überleiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über 190° heißes Nickel über in ein Gemisch von *Zyklohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH_2$ mit *Dizyklohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ und *Phenylzyklohexylamin* $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nebenprodukten, die wegen Unbrauchbarwerdung des Katalysators die Darstellung der Hexahydrobase sehr erschweren. Daneben, und besonders bei 270°, findet Spaltung in Benzol und Ammoniak statt. Ähnlich wird α-Naphtylamin bei 320° zu Naphtalin und Ammoniak reduziert[1]).

Während, wie erwähnt, die Reduktion der einkernigen Amine nach den üblichen Methoden nicht gelingt, ist sie bei den Naphtylaminen mit Hilfe von **Natrium und Amylalkohol** leicht ausführbar, wobei niemals mehr als vier Wasserstoffatome, und auch diese nur in einem Benzolkern, fixiert werden. Die Basen der α-Reihe, also alle α-Naphtylamine und Derivate, geben dabei nur aromatische Tetrahydroverbindungen (I), die β-Naphtylamine neben wenig des aromatischen (II) auch größere Mengen des alizyklischen Tetrahydronaphtylamins (III):

I: $CH_2 \cdot NH_2$, CH_2, CH_2, CH_2 — II: CH_2, $\cdot NH_2$, CH_2, CH_2, CH_2 — III: CH_2, $CH \cdot NH_2$, CH_2, CH_2

Zur Trennung der letzteren beiden benutzt man die Fähigkeit der alizyklischen Verbindung, im Gegensatz zur aromatischen, mit Kohlensäure aus Äther oder Ligroin fällbare Karbonate zu liefern.

Reduktion von Naphtylamin zu Tetrahydronaphtylamin. Darstellung: Zu der kochenden Lösung von 15 g Naphtylamin (β) in 170—180 g Amylalkohol gibt man einen Überschuß von Natrium (12 g), gewöhnlich die 1½—2fache Menge, portionsweise hinzu, versetzt nach Beendigung der Reaktion mit Wasser, hebt die obere alkoholische Schicht ab, fügt Salzsäure hinzu und destilliert den Amylalkohol ab, bis das salzsaure Salz sich auszuscheiden beginnt. Die in Freiheit gesetzten Basen trennt man nach dem oben angegebenen Prinzip. Bei den α-Verbindungen ist eine solche Trennung wegen der Einheitlichkeit der Base nicht erforderlich.

Um das alizyklische Tetrahydro-α-amin zu gewinnen, hydriert man 1,5-Naphtylendiamin und schafft die aromatisch gebundene Amidogruppe durch Diazotierung usw. fort[2]):

NH_2, $\cdot NH_2$ ⟶ $CH \cdot NH_2$, CH_2, CH_2, CH_2, $NH_2 \cdot$ ⟶ $CH \cdot NH_2$, CH_2, CH_2, CH_2

Vollkommen ebenso wie die Naphtylamine verhalten sich die beiden Naphtole gegen Natrium und Amylalkohol, α-Naphtol liefert also nur ein aromatisches, β-Naphtol ein aromatisches und ein alizyklisches *Tetrahydronaphtol*, Verbindungen, die teilweise auch aus den entsprechenden Aminen dargestellt werden können[3]).

Nach der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens erhält man aus Phenol bei 190—200° *Hexahydrophenol (Zyklohexanol)* $C_6H_{11} \cdot O$

---

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. 138, 457 (1904); A. ch. [8] 4, 319 (1905).

[2]) Bamberger und Müller, B. 21, 850 (1888); Bamberger und Althausse, B. 21, 1786 (1888); Bamberger und Abrahall, B. 22, 944 Anm. 2 (1889); Bamberger und Bammann, B. 22, 951 (1889).

[3]) Bamberger und Bordt, B. 23, 215 (1890); Jacobson und Turnbull, B. 31, 896 (1898).

dem etwas *Zyklohexanon* $(CH_2)_3 \begin{matrix} -CH_2 \\ -CH_2 \end{matrix} CO$ beigemischt ist, entstanden durch die katalytische Wirkung des Nickels auf den Alkohol. Leitet man das Gemisch, mit Wasserstoff verdünnt, nochmals dampfförmig über Nickel bei 140 bis 150°, so geht das Keton ebenfalls in den Alkohol über. Eine etwaige Trennung läßt sich auch dadurch bewirken, daß das Zyklohexanon eine Bisulfitverbindung gibt. Leitet man das Gemisch von Alkohol und Keton über Kupfer, das auf 300—320° erhitzt ist, so erhält man im wesentlichen unter Wasserstoffabsprengung *Zyklohexanon*. Beide Verbindungen sind so bequem und billig in großen Mengen darstellbar [1]).

Ebenso läßt sich die Hydrierung der drei Kresole bewirken, wobei die *Methylzyklohexanole* bzw. -hexanone entstehen [2]). β-Naphtol liefert bei 200° *Dekahydronaphtol*.

Erhitzt man das Nickel auf 270° und leitet Phenoldampf mit Wasserstoff gemischt darüber, so entsteht **Benzol**, nicht Zyklohexan, und ebenso werden die Kresole und Xylenole zu Toluol bzw. Xylolen reduziert. Auch die Dioxybenzole liefern *Benzol* [3]).

Die mehrwertigen Phenole, wie Phlorogluzin und Resorzin, sind auch mit Hilfe von **Natriumamalgam** reduzierbar, wobei ersteres in *Hexahydrophlorogluzin (Phlorogluzit)*, letzteres in *Dihydroresorzin* übergeht.

Reduktion des Phlorogluzins zum Phlorogluzit. Man löst 10 g Phlorogluzin in 150 g Wasser und behandelt die Lösung mit 400 g 2½%igem Natriumamalgam während 2—3 Stunden, wobei man stetig umschüttelt, gut kühlt und immer mit Schwefelsäure sauer hält. Dann schüttelt man nach der Neutralisation mit Äther aus, wodurch etwas unverändertes Phlorogluzin und andere Substanzen entfernt werden, dunstet die wäßrige Lösung im Vakuum ein, zieht wiederholt mit Alkohol aus und destilliert den Alkoholrückstand im Vakuum, wonach 1—2 g *Phlorogluzit* aus dem Destillat auskristallisieren [4]).

Resorzin wird in siedender wäßriger Lösung durch Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure reduziert. Das entstehende *Dihydroresorzin* reagiert aber nicht als Alkohol, sondern teils als Ketoënol, teils als Diketohexamethylen [5]). Über die Bildung des Chinits vgl. VI, 8 (S. 152).

OH, OH (Resorzin) → O, OH (Ketoënol) bz. CO, CH_2, CH_2, CO, CH_2, CH_2 (Diketohexamethylen)

Für die Hydrierung der Benzolkarbonsäuren liegen folgende Methoden vor. Die Reduktion der Benzoësäure erfolgt nicht durch Jodwasserstoff, da dabei Kohlenwasserstoffe entstehen, wohl aber durch **Natrium** und hochsiedende Alkohole, besonders **Amylalkohol** oder **Kaprylalkohol**. Sie geht dabei der Hauptmenge nach in *Hexahydrobenzoësäure*, zum kleineren Teil in Tetrahydrosäure über [6]). Beim Behandeln der Säure in Sodalösung mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom erhält man *Tetrahydrobenzoësäure*, die über ihr Bromwasserstoffadditionsprodukt hinweg durch Natriumamalgam in Sodalösung auch in *Hexahydrobenzoësäure* umwandelbar ist [7]).

Die Homologen, z. B. die *Hexahydrotoluylsäuren*, gewinnt man durch wiederholte Behandlung der Toluylsäuren (10 Teile) mit Natrium (50 Teile) und Amylalkohol (500 Teile)

1) Sabatier und Senderens, C. r. 137, 1025 (1903); C. 1904, I 279.
2) Sabatier und Mailhe, C. r. 140, 350 (1905).
3) Sabatier und Senderens, A. ch. [8] 4, 319 (1905).
4) W. Wislicenus, B. 27, 358 (1894).
5) Merling, A. 278, 28 (1894).
6) Markownikoff, B. 25, 3355 (1892).
7) Aschan, B. 24, 1865 (1891).

unter nachfolgender Zerstörung ungesättigter Anteile durch Permanganat[1]). Für die Oxybenzoësäuren läßt sich genau das gleiche Verfahren verwenden, es genügt aber Aethylalkohol. Die Reduktion gelingt besonders in der m-Reihe und bei allen substituierten m-Oxybenzoësäuren; die *Hexahydro-m-oxybenzoësäuren* werden ebenfalls durch Behandeln mit Permanganat von unveränderter Ausgangssäure und niedriger hydrierten Nebenprodukten befreit. Die Ausbeute beträgt 90—100% der angewandten Oxysäure[2]).

Reduziert man Salizylsäure mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man nicht Hexahydrosalizylsäure, sondern aus der intermediär entstehenden Tetrahydrosäure durch Wasseranlagerung und Ringsprengung normale Pimelinsäure[3]):

· OH · COOH ⟶ C · OH C · COOH ⟶ CH_2 CH_2 COOH CH_2 $CH_2 \cdot COOH$ CH_2

Ein ganz analoges Produkt entsteht aus β-Oxy-α-naphtoësäure, nämlich die *Phenylenessigpropionsäure*[4]).

· COOH · OH ⟶ $CH_2 \cdot COOH$ $CH_2 \cdot COOH$ CH_2

Behandelt man andererseits Anthranilsäure $C_6H_4 \overset{(1)}{(NH_2)} \cdot \overset{(2)}{COOH}$ mit Natrium (3.2 fache Menge) und Amylalkohol (40 fache Menge), so entsteht hauptsächlich *Hexahydroanthranilsäure* $C_6H_{10}(NH_2) \cdot COOH$ neben etwas Pimelinsäure, entstanden aus intermediär gebildeter Salizylsäure, und *Hexahydrobenzoësäure*[5]). p-Amidobenzoësäure liefert dagegen als Hauptprodukt *Hexahydrobenzoësäure* unter Eliminierung der Amidogruppe, neben wenig *Hexahydro-p-amidobenzoësäure*[6]).

Nach neuerer Methode kann Benzoësäure auch reduziert werden, indem man in ihre ätherische Lösung bei Gegenwart von **Platinschwarz Wasserstoff** einleitet. Man erhält *Hexahydrobenzoësäure*, ohne daß partiell hydrierte Säure entsteht[7]). Vgl. oben Red. Gr. XIII, 6.

Ähnliche Reduktionen und Umwandlungen, wie sie oben bei den doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Säuren angegeben (vgl. 2. und 6. dieser Gruppe), sind schon früher bei der Reduktion der aromatischen Dikarbonsäuren von B a e y e r beobachtet worden, deren p-Derivate besonders eingehend untersucht sind. Reduziert man vorsichtig Terephtalsäure (I), so erhält man zuerst daraus *$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure* (II):

I COOH COOH ⟶ II H COOH H COOH ⟶ III · COOH H_2 H_2 · COOH ⟶ IV · COOH H_2 H_2 H_2 H COOH

[1]) Einhorn und Willstätter, A. 280, 160 (1894).
[2]) Einhorn, B. 28, Ref. 694 (1895); D.R.P. 81443 (1895).
[3]) Einhorn und Willstätter, B. 26, 2913 und 27, 331 (1894).
[4]) Einhorn und Lumsden, A. 286, 257 (1895).
[5]) Einhorn und Meyenberg, B. 27, 2466 (1894).
[6]) Einhorn und Meyenberg, B. 27, 2833 (1894).
[7]) Willstätter u. Mayer, B. 41, 1479 (1908).

Reduktion der Terephtalsäure. Eine schwach alkalische Lösung der Säure (4,2 g) wird verdünnt bis zum Gewicht von 60 g, mit Kohlendioxyd gesättigt, im Kältegemisch bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt und darauf mit 60 g 3%igem Natriumamalgam in kleinen Stücken auf einmal versetzt unter fortwährendem Umschütteln, Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen auf den Gefrierpunkt. Nach beendeter Reaktion (1½ Stunde) wird durch Schwefelsäure die neue Säure kristallinisch gefällt und von Äther ohne Trübung aufgenommen. Sie entsteht in zwei stereoisomeren Formen.

Wird bei der Darstellung nicht sorgfältig gekühlt und Kohlensäure eingeleitet, so findet durch die Natronlauge eine Umlagerung der $\Delta^{2,5}$-Säure in die $\Delta^{1,4}$-*Dihydrosäure* statt (s. oben Formel III), so daß eine doppelt α-β-ungesättigte Säure entsteht. In der Siedehitze wird diese Säure durch Natriumamalgam gleich weiter reduziert zur Δ^{1}-*Tetrahydrosäure* (Formel IV oben), die nur sehr schwer in die *Hexahydroterephtalsäure* überführbar ist, am besten durch Reduktion des Bromwasserstoffanlagerungsproduktes.

Ganz analog geht die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure bei vorsichtig geleiteter Reduktion in die Δ^{2}-*Tetrahydrosäure* über [1]:

COOH — H_2, H_2 — COOH ⟶ H COOH — H_2, H_2 — H COOH

9. Hydrierung heterozyklischer Verbindungen.

(Es sind hier nur diejenigen Hydrierungen aufgenommen, die zugleich an der Kohlenstoffdoppelbindung erfolgen; über die Hydrierungen lediglich der Gruppe C:N innerhalb von Ringsystemen vgl. Red. Gr. XIV.)

Die Hydrierung stickstoffhaltiger Ringsysteme gelingt am besten nach der von Ladenburg ausgebildeten Methode der Reduktion mit metallischem **Natrium und absolutem Alkohol.**

Reduktion des Pyridins zum Piperidin. Man löst z. B. 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und läßt ziemlich rasch einen großen Überschuß von Natrium (75 g) darauf einwirken, ev. unter Nachgießen von Alkohol. Dann fügt man Wasser hinzu und destilliert die Hydrobase ab, die in vorgelegter Salzsäure aufgefangen werden kann. Die Ausbeute ist oft theoretisch, z. B. beim *Piperidin*. Zuweilen muß die hydrierte sekundäre Base in die Nitrosoverbindung übergeführt und diese von nicht hydrierter Base getrennt und durch Salzsäure wieder zerlegt werden [2].

Ebenso lassen sich Methyl-, Äthyl-, Propylpiperidine darstellen.

Auch durch **Elektrolyse** in verdünnt schwefelsaurer Lösung können die Pyridinbasen hydriert werden [3].

Behandelt man halogenierte Pyridine mit Natrium und Alkohol, so findet neben der Hydrierung Elimination des Halogens statt. α-Chlorpyridin geht in *Piperidin* über [4].

Die Alkine werden ohne Entfernung der Hydroxylgruppe in solche der Piperidinreihe übergeführt, so geht das sogenannte α-Lutidylalkin $C_5H_4N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ (13 g) in der zehnfachen Menge Alkohol durch Natrium (50 g)

[1] Baeyer, A. 251, 281, 290, 306 (1889); A. 269, 189 (1892).
[2] Ladenburg, B. 17, 388 (1884); A. 247, 51 (1888).
[3] Ahrens, B. 29, 1122 (1896); Merck, D.R.P. 90308 (1897), 104664 (1899).
[4] O. Fischer, B. 32, 1299 (1899).

in *ω-Oxy-α-isopropylpiperidin* $C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ über [1]). Die Reduktion der Karbinolgruppe darin ohne Wasserstoffaddition an den Pyridinkern gelingt durch Kochen mit **Jodwasserstoffsäure** (127°) **und** etwas **Phosphor** und nachfolgende Behandlung der Lösung mit Zinkstaub, wobei man *α-Isopropylpyridin* erhält [2]).

Sind in den Seitenketten Doppelbindungen vorhanden, die dem Pyridinkern direkt benachbart sind, so werden sie nach der ersten Methode ebenfalls reduziert. α-Propenylpyridin („Allylpyridin") $C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot CH_3$ liefert nahezu quantitativ inaktives *Koniin* [3]) $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Stilbazol $C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ geht in *Stilbazolin* $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ über, das über die Nitrosoverbindung gereinigt werden muß [4]).

Die Hydrierung nach der Methode von Sabatier und Senderens versagt, Pyridin wird zu einem *Amylamin* aufgespalten. Bei 220° tritt sogar *Pentan* auf [5]).

Die Karbonsäuren des Pyridins lassen sich nach dem Ladenburgschen Verfahren leicht hydrieren.

Reduktion der Nikotinsäure. Man löst z. B. 10 g Nikotinsäure in 500 g absolutem Alkohol und reduziert in der Siedehitze mit 46 g Natrium. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit konzentrierter Salzsäure, saugt vom Kochsalz ab, dampft im Vakuum ein und entzieht dem Rückstand das Chlorhydrat der *Nipekotinsäure* durch absoluten Alkohol. Ausbeute 80% [6]).

Hydrierte Dikarbonsäuren werden genau so gewonnen, nur daß man zweckmäßig die salzsauren Salze durch Behandeln mit Nitrit erst in Nitrosamine überführt und diese dann in Lösung durch Erwärmen mit gasförmiger Salzsäure zerlegt. Cinchomeronsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ gibt *Hexahydrocinchomeronsäure* [7]) $C_5H_9N(COOH)_2$. Über *Hexahydrochinolinsäure* vgl. Besthorn [8]).

Die Hydrierung des Pyridinrings im Chinolin gelingt gut nur bei Verwendung von Natrium und ganz absolutem Alkohol, andernfalls lassen die Ausbeuten an *Tetrahydrochinolin* zu wünschen übrig [9]). Leicht gelingt die Reduktion auch mit Hilfe von **Zinn und Salzsäure.** Man löst 1 Teil Chinolin in 30 Teilen starker Salzsäure, trägt allmählich 3—3½ Teile Zinn ein, verjagt die Salzsäure und destilliert mit Natronlauge im Dampfstrome.

Die Trennung von Chinolin und Tetrahydrobase gelingt, wenn man in die trockne ätherische Lösung der Basen Salzsäuregas einleitet und die Fällung aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert [10]). Die Homologen werden noch glatter reduziert, ebenso gelingt die Reduktion von Chinolinkarbonsäuren auf demselben Wege, z. B. der Cinchoninsäure $C_9H_6N \cdot COOH$ zur *Tetrahydro-γ-Chinolinkarbonsäure* [11]).

Um Pyrrol (I) zu reduzieren, bedient man sich des **Zinkstaubs** und 90%iger **Essigsäure** unter Zusatz einiger Tropfen **Platinchloridlösung,** wobei die Reduktion nur bis zum *Dihydropyrrol* (II) *(Pyrrolin)* geht [12]). Für die Homologen ist **Zinkstaub und Salzsäure** gut verwendbar [13]).

---

[1]) Ladenburg u. Adam, B. 24, 1674 (1891). [2]) Königs u. Happe, B. 35, 1345 (1902).
[3]) Ladenburg, B. 19, 2579 (1886). [4]) Baurath, B. 21, 822 (1888).
[5]) Sabatier u. Mailhe, C. r. 144, 784 (1907). [6]) Ladenburg, B. 25, 2768 (1892).
[7]) Königs, B. 28, 3149 (1895). [8]) Besthorn, B. 28, 3151 (1895).
[9]) Bamberger und Williamson, B. 27, 1465 Anm. 1 (1894).
[10]) Wischnegradsky, B. 13, 2400 (1880); Hoffmann und Königs, B. 16, 728 (1883).
[11]) Weidel, M. 2, 29 (1881).
[12]) Ciamician und Dennstedt, B. 16, 1536 (1883); B. 34, 3952 (1901).
[13]) Knorr und Rabe, B. 34, 3491 (1901).

Erhitzt man Pyrrolin weiter mit der fünffachen Menge **Jodwasserstoffsäure** (1,7) und $^1/_2$ Teil **rotem Phosphor** auf 240—250°, so erhält man *Pyrrolidin* (III)[1]).

$$\text{I}\ \begin{matrix}CH:CH\\ \cdot\\ CH:CH\end{matrix}\!\!>\!NH \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix}CH\cdot CH_2\\ \cdot\cdot\\ CH\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ \cdot\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$$

Leitet man Pyrroldampf mit Wasserstoff gemischt über auf 180—190° erhitztes Nickel, so entstehen 25 % *Pyrrolidin*[2]).

Indole lassen sich durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure in *Hydroindole* überführen, auch mit **Zinn und Salzsäure** gelingt die Reduktion gut. Die reduzierten Basen werden dann aus alkalischer Lösung im Dampfstrom übergetrieben. 2, 3-Dimethylindol liefert so *Dihydrodimethylindol*[3]), Methylketol *Dihydromethylketol*[4]). Das bisher für nicht reduzierbar gehaltene Indol selbst wird in *Dihydroindol* übergeführt, wenn man zunächst N-Methylindol durch Zink und Salzsäure zu N-Methylindolin reduziert, dies im Rohr mit 1 Teil rotem Phosphor und 8 Teilen Jodwasserstoff (127°) auf 210—230° erhitzt und das entmethylierte Produkt aus alkalischer Lösung im Dampfstrom übertreibt[5]).

$$\text{N-Methylindol } (N\cdot CH_3) \longrightarrow \text{N-Methylindolin } (N\cdot CH_3,\ CH_2,\ CH_2) \longrightarrow \text{Dihydroindol } (NH,\ CH_2,\ CH_2)$$

Nach der Hydrierungsmethode mit Hilfe von **Nickel** ist Indol ebensowenig wie Pyridin reduzierbar, sondern wird bei 200° aufgespalten und zu o-Toluidin reduziert[6]).

$$C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}NH\\ CH\end{matrix}\!\!>\!CH \longrightarrow C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}NH\cdot CH_3\\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}NH_2\\ CH_3\end{matrix}$$

Behandelt man Furfurol (I) ebenso, so geht es bei 190° in *Furfurylalkohol* über, dieser bei weiterer Behandlung nach demselben Verfahren in *α-Methylfuran* (II), *Tetrahydromethylfuran* (III) und *Methyl-n-propylkarbinol* (IV)[7]):

$$\text{I}\ \begin{matrix}CH:C(CHO)\\ |\\ CH:CH\end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow \text{II}\ \begin{matrix}CH:C(CH_3)\\ |\\ CH:CH\end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow \text{III}\ \begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow \text{IV}\ \begin{matrix}CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3\\ |\\ CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$$

Furan wird in ähnlicher Weise reduziert und aufgespalten zu *Tetrahydrofuran* (20 %) neben etwas *n-Butylalkohol*[8]).

[1]) Ciamician und Magnaghi, G. 15, 483 (1885).
[2]) Padoa, C. 1906, I 1436, R. A. L. [5] 15, I 219 (1906).
[3]) E. Fischer, A. 242, 371 (1887).
[4]) Jackson, B. 14, 883 (1881).
[5]) Plancher und Ravenna, C. 1905, II 335.
[6]) Carrasco und Padoa, C. 1906, II, 683.
[7]) Padoa und Ponti, C. 1907, I 570.
[8]) Bourguignon, C. 1908, I 1630.

XIV. Addition von Wasserstoff an C : N, Reduktion von Aldimen, Oximen, Hydrazonen usw.

1. Reduktion von Aldimen oder Anilen, die die Gruppe CH:N oder C:N in offener Kette oder ringförmig gebunden enthalten.

2. Reduktion von Phenylhydrazonen zu primären Aminen. (S. 195.)

3. Reduktion von Oximen zu Aminen. (S. 196.)

4. Elektrolytische Reduktion von Oximen, Phenylhydrazonen und Aldimen. (S. 198.)

1. Reduktion von Aldimen (oder Anilen), die die Gruppe CH:N oder C:N in offener Kette oder ringförmig gebunden enthalten.

Die Addition von Wasserstoff an die Gruppe CH:N oder C:N findet sehr leicht statt, und zwar durch die Einwirkung von **Natrium und Alkohol** oder von **Natriumamalgam.**

Man löst z. B. 20 g Benzalanilin $C_6H_5 \cdot CH:NC_6H_5$ in 100 g absolutem Alkohol, erhitzt mit 10 g Natrium eine Stunde auf dem Wasserbade und fällt das *Benzylanilin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ mit Wasser aus. Ausbeute 15 g. Ebenso lassen sich die Homologen und Derivate reduzieren[1]).

Auch die aldimähnlichen Kondensationsprodukte der aromatischen Aldehyde mit Ammoniak, die Hydrobenzamide, können in der gleichen Weise reduziert werden. Hydrobenzamid gibt viel *Dibenzylamin* neben wenig *Monobenzylamin*[2]).

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:N \\ C_6H_5 \cdot CH:N \end{matrix}\right> CH \cdot C_6H_5 + 6\,H = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_5$$

Oft gibt Natriumamalgam unter sonst gleichen Bedingungen bessere Ausbeute, z. B. beim o-Oxybenzalanilin[3]).

Auch aliphatische Aldime sind nach der gleichen Methode mit recht guter Ausbeute zu sekundären Aminen reduzierbar.

Isobutylidenmethylamin $C_3H_7 \cdot CH:N\,CH_3$ liefert 60 % Ausbeute an *Isobutylmethylamin* $C_4H_9 \cdot NH \cdot CH_3$ u. a. m.[4]). (Darstellungsmethode für sekundäre Amine.)

In analoger Weise ist Benzaldazin durch partielle Reduktion mit zwei Atomen Natrium in Form von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bei 30° zu *Benzylbenzalhydrazon* reduzierbar. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich die reduzierte Verbindung ab[5]). Vgl. hierzu Red. Gr. XXI, 4.

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5.$$

Auch das Benzalhydrazin ist, wenn auch schwieriger, durch Natriumamalgam zum *Benzylhydrazin* reduzierbar[6]):

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2.$$

Von ringförmigen Verbindungen mit der gleichen Atomgruppierung sind Chinoxaline und Chinazoline durch Natrium und Alkohol oder auch Natriumamalgam reduzierbar.

---

[1]) O. Fischer, A. 241, 330 (1887). [2]) Ebenda.

[3]) Emmerich, A. 241, 344 (1887).

[4]) R. Stoermer und Frhr. v. Lepel, B. 29, 2110 (1896).

[5]) Wohl und Österlin, B. 33, 2738 (1900). [6]) Curtius, B. 33, 2459 (1900).

Von Chinoxalin erhält man mit der achtfachen theoretischen Menge Natrium 40% vom Gewicht dieser Base an *Tetrahydrochinoxalin*[1].

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown N:CH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown NH\cdot CH_2\end{matrix}$$

Chinazoline werden durch Natrium und Amylalkohol zu *Tetrahydrochinazolinen* reduziert[2]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3):N \\ \qquad | \\ \diagdown N:C(CH_3)\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(CH_3)\cdot NH \\ \qquad | \\ \diagdown NH\cdot CH(CH_3)\end{matrix}$$

während Dihydrochinazoline schon durch Natriumamalgam reduzierbar sind[3]).

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot NH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown N:CH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot NH \\ \quad\;\; | \\ \diagdown NH\cdot CH_2\end{matrix}$$

2. Reduktion von Phenylhydrazonen zu primären Aminen.

Von nicht unerheblicher Bedeutung für die Darstellung primärer Amine ist die von Tafel ausgearbeitete Methode der Spaltung von Phenylhydrazonen, die zu beliebigen primären Aminen, auch komplizierterer Natur, führt, ebenso wie die sehr bequeme Reduktion der Oxime (s. u. 3. S. 196). Es gelingt, die Phenylhydrazone beliebiger Aldehyde oder Ketone bei vorsichtig geleiteter Reduktion durch **Natriumamalgam und Eisessig** zwischen den Stickstoffatomen zu spalten und so ein Gemisch eines aliphatischen mit einem aromatischen Amin zu erhalten, das leicht trennbar ist;

z. B. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CHCH_3 + 4\,H = C_6H_5\cdot NH_2 + NH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Reduktion eines Hydrazons zu zwei primären Aminen. Man löst oder suspendiert das Hydrazon in der 10—20fachen Menge Alkohol, fügt unter tüchtigem Schütteln und stets guter Kühlung das Doppelte der berechneten Menge an $2^1/_2$%igem Natriumamalgam und so viel Eisessig hinzu, daß die Lösung stets sauer reagiert. Stärkere Temperatursteigerungen verringern die Ausbeute. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Alkali übersättigt und die Basen, ev. im Dampfstrom, abdestilliert. Zur Trennung von aromatischer und aliphatischer Base neutralisiert man genau mit Salz- oder Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, schüttelt mit Äther das gesamte Anilin und etwas Harz aus und setzt aus dem Salz durch Alkali die aliphatische Base in Freiheit.

Äthylidenphenylhydrazon liefert 45% der theoretischen Ausbeute an *Aethylamin*. Acetonhydrazon 70% *Isopropylamin*, das Hydrazon des Methylpropylketons 46% *Pentylamin* $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot C_3H_7$. Die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde liefern gesättigte Amine; Zimtaldehyd also *Phenylpropylamin* $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Auch mehrsäurige Basen sind so erhältlich. Das Dihydrazon des Acetonylacetons gibt *Diaminohexan* $CH_3\cdot CH(NH)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$[4]). Lävulinsäurehydrazon geht in *γ-Aminovaleriansäure* über (50% Ausbeute), und aus dem Dihydrazon der Dioxyweinsäure erhält man so *Diaminobernsteinsäure* $COOH\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$[5]).

Andere Reduktionsmittel, wie **Zinkstaub und Eisessig**, sind unter Umständen auch verwendbar, doch ist meist das oben angegebene vorzuziehen, da dadurch eine zu weit gehende Reduktion bis zum Ammoniak vermieden wird.

---

[1]) Merz u. Ris, B. 29, 1196 (1887). [2]) Bischler u. Howell, B. 26, 1384 (1893).
[3]) Gabriel, B. 36, 811 (1903). [4]) Tafel, B. 19, 1924 (1886); 22, 1854 (1889).
[5]) Tafel, B. 19, 2415 (1886); B. 20, 244 (1887).

3. Reduktion von Oximen zu Aminen.

Für gewisse Fälle ist die Reduktion der Oxime zu Aminen noch bequemer als die der Hydrazone, da die zuweilen nicht ganz glatt erfolgende Trennung der beiden Amine fortfällt. Das Verfahren gelingt mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel. Nach Goldschmidt reduziert man in stets durch **Essigsäure** sauer gehaltener Lösung durch **Natriumamalgam.**

Reduktion eines Oxims zu einem Amin. Man löst z. B. 5 g Benzaldoxim in 20 ccm Alkohol, erwärmt auf 50—60° und versetzt nach und nach mit 160 g 2½ %igen Natriumamalgams unter stetem Zusatz von Eisessig. Dann gießt man in Wasser, schüttelt mit Äther aus, macht alkalisch und zieht die Base, *Benzylamin*, wieder mit Äther aus. Ausbeute gut.

Benzophenonoxim gibt reichliche Mengen *Benzhydrylamin*, Isobutyraldoxim *Isobutylamin*. Benzoinoxim kann ebenso in *Diphenyloxäthylamin* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2)C_6H_5$ übergeführt werden[1]).

Die Reduktion kann auch gut durch **Natrium und Alkohol** in der Siedehitze bewirkt werden, wobei man zweckmäßig durch Zusatz von Essigsäure für saure Reaktion sorgt. Gießt man dann in Wasser ein, so fällt unverändertes Oxim aus, und aus dem Filtrat davon fällt Alkali das Amin aus. So läßt sich z. B. Nonylmethylketoxim und Heptylmethylketoxim zu *2-Aminoundekan* bzw. *2-Aminononan* gut reduzieren[2]). Auch **Natrium** und **Amylalkohol** erweist sich in gewissen Fällen als zweckmäßig, so z. B. für die Reduktion des Oxims des Ketotetramethylpyrrolidins[3]).

Das Oxim des Dioxyacetons erweist sich nur durch **Natriumamalgam** bei **Gegenwart von Aluminiumsulfat,** also in neutralem Medium, als zum *Dioxyisopropylamin* $CH_2OH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2OH$ reduzierbar, da bei Gegenwart von Eisessig die Karbinolgruppen in Methyle übergehen[4]).

Die Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims durch **Zinkstaub** und gesättigte **alkoholische Salzsäure** in der Kälte führt zu einem anderen (stereoisomeren) *p-Aminotrimethylpiperidin* als die Reduktion mit Hilfe von Natrium und Amylalkohol, was auf die umlagernde Wirkung des Natriumamylats zurückgeführt werden kann[5]).

```
           C:NOH                            CH·NH2
     H2C /     \ CH2                  H2C /      \ CH2
        |       |        + 4 H =         |        |          (zwei Formen)
CH3·HC  \      / C(CH3)2        CH3·HC   \       / C(CH3)2
           NH                               NH
```

Reduziert man α-β- ungesättigte Ketoxime nach der Goldschmidtschen Methode, so können die Doppelbindungen bei nicht zu hoher Temperatur erhalten bleiben. Das Oxim des Acetothiënons geht in *Thienyläthylamin* über[6]):

$$C_4H_3S \cdot C(:NOH) \cdot CH_3 \rightarrow C_4H_3S \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3.$$

Acetylkumaronoxim liefert *Kumaryläthylamin*:

```
       O                                     O
C6H4<     >C·C(NOH)·CH3   -->   C6H4<     >C·CH(NH2)CH3
      CH//                                 CH//
```

Ersetzt man in dem Amin die Aminogruppe durch Hydroxyl, so gelangt

---

[1]) Goldschmidt, B. 19, 3232 (1886); 20, 492 (1887).
[2]) Thoms und Mannich, B. 36, 2554 (1903). [3]) Pauly, A. 322, 120 (1902).
[4]) Piloty u. Ruff, B. 30, 1665, 2061 (1897). [5]) Harries, A. 294, 352, 364 (1897).
[6]) Goldschmidt und Schultheß, B. 20, 1700 (1887).

man zu einem ungesättigten Alkohol, der durch direkte Reduktion des Ketons nicht zu erlangen ist[1]). Siehe hierzu Red. Gr. VI, 5. S. 149.

Zuweilen ist es praktischer, um die α-β-Doppelbindung intakt zu erhalten, mit **Zinkstaub und Eisessig** zu reduzieren. Karvoxim (I) geht so in *Karvylamin* (II) über (zwei stereoisomere Formen):

I [Ring mit CH_3, $:NOH$, $CH_2:C\cdot CH_3$] $\rightarrow$ II [Ring mit CH_3, $H\cdot NH_2$, $CH_2:C\cdot CH_3$] $\rightarrow$ III [H, CH_3, H_2, $H\cdot NH_2$, H_2, H_2, —H, $CH_2:C\cdot CH_3$]

wenn man es in alkoholischer Lösung mit dem genannten Mittel auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Oxim mehr nachweisbar ist. Man verdünnt dann mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, extrahiert nichtbasische Produkte mit Äther, macht dann stark alkalisch und entzieht die Base wieder mit Äther[2]). Reduziert man dagegen Karvoxim mit Natrium und Alkohol, so erhält man *Dihydrokarvylamin* (III), bei dem die eine (α-β-)Doppelbindung gelöst ist[3]).

Man hat es also in der Hand, je nach Wahl des Reduktionsmittels zu gesättigten oder ungesättigten Aminen zu gelangen. Genau so geht Benzalacetonoxim $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$ mit Zinkstaub und Eisessig in *Phenylaminobuten* $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ über, während es mit Natrium und Alkohol *Phenylaminobutan* liefert[4]). Steht die Doppelbindung nicht in α-β, so läßt sie sich auch mit Natrium und Alkohol nicht aufheben, wie das obige Beispiel des Karvoxims zeigt. Nur bei dem α-β- ungesättigten Pulegonoxim bleibt sie auch bei diesem Mittel erhalten, es entsteht *Pulegonamin* und nicht Menthylamin[5]):

[H, CH_3, Ring mit $:NOH$, $C(CH_3)_2$] $\rightarrow$ [H, CH_3, Ring mit $H\cdot NH_2$, $C(CH_3)_2$]

Während Karvonoxim leicht in Karvylamin überführbar ist, gelingt die gleiche Reduktion (mit Zinkstaub und Eisessig) bei dem α-β-ungesättigten Karvenonoxim nicht, weil hier ein durch Säuren leicht verseifbares Karvenylimin entsteht, aus dem die Rückbildung des Ketons erfolgt:

$$C:NOH \rightarrow C:NH + H_2O = CO + NH_3.$$

Die Reduktion zum *Karvenylamin* gelingt jedoch in ätherischer Lösung durch Aluminiumamalgam, wobei nur ein kleiner Teil des Imins sich bildet[6]).

Die Reduktion von Diketonmonoximen (Isonitrosoketonen) zu *Aminoketonen* gelingt mit Hilfe von **Zinnchlorür und Salzsäure.**

Reduktion eines Isonitrosoketons zum Aminoketon. Man behandelt z. B. Isonitrosoacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:NOH$ mit konzentrierter Salzsäure und der dreifachen theoretischen Menge Zinnchlorür auf dem Wasserbade, bis auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt, verdünnt dann stark und fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, was öfters wiederholt werden muß. Beim Eindampfen erhält man dann das salzsaure Salz des *ω-Aminoacetophenons* $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ kristallinisch. Auch verschiedene andere Isonitrosoketone sind ebenso reduziert worden, doch läßt sich die Reduktion auch mit Zinkstaub und Essigsäure durchführen[7]).

---

[1]) Stoermer und Schäffer, B. 36, 2868 (1903).
[2]) Goldschmidt, B. 26, 2084 (1893); 30, 2069 (1897).
[3]) Wallach, A. 275, 119 (1893). [4]) Harries und de Osa, B. 36, 2998 (1903).
[5]) Wallach, A. 289, 347 (1896). [6]) Harries und Majima, B. 41, 2525 (1908).
[7]) Gabriel und Pinkus, B. 26, 2200 (1893).

4. Elektrolytische Reduktion von Oximen, Hydrazonen und Aldimen.

Die elektrolytische Reduktion von Oximen und Hydrazonen läßt sich ganz analog wie die Reduktion des Sukzinimids zu Pyrrolidon vornehmen (vgl. VIII, 3, S. 162), unter Verwendung von präparierten Bleikathoden und 50%iger Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit sowie dauernder guter Kühlung. Äthylidenphenylhydrazon liefert so 60% der theoretisch möglichen Menge von *Aethylamin*, Acetonhydrazon 65% *Isopropylamin*, Acetoxim 60% derselben Base, Benzaldoxim 69% *Benzylamin;* Acetophenonoxim (2 g) liefert *Phenyläthylaminsulfat* (1,75 g). Kampheroxim 72% *Bornylamin*. Glyoxim liefert kein *Aethylendiamin*[1]).

Auch in konzentriert salzsaurer Lösung bzw. Suspension findet leicht auf elektrolytischem Wege Reduktion statt. Benzaldoxim liefert salzsaures *Benzylamin*. Hexamethylentetramin gibt, in rauchender Salzsäure gelöst, unter Einleiten von Salzsäuregas salzsaures *Methylamin* neben wenig *Dimethylamin*. Läßt man während der Elektrolyse 40%ige Formaldehydlösung zufließen, so erhält man je nachdem *Di-* oder *Trimethylamin*[2]).

XV. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff und Entziehung von Halogen.

1. Reduktion aliphatischer, alizyklischer und aromatischer Halogenverbindungen.
2. Verhalten der Dihalogenide gegen Reduktionsmittel (S. 201).
3. Reduktion halogenhaltiger Basen und heterozyklischer Verbindungen (S. 204).
4. Ersatz von Halogen an olefinischer Doppelbindung durch Wasserstoff (S. 206).

1. Reduktion aliphatischer, alizyklischer und aromatischer Halogenverbindungen.

Am leichtesten lassen sich von den Halogenalkylen die Jodide reduzieren, und zwar nach sehr verschiedenen Methoden. Zunächst gelingt dies nach Gladstone und Tribe durch verkupfertes Zink (aktiviertes Zink, Kupferzinkpaar)[3]), indem man das Jodid, mit Alkohol oder Wasser gemischt, auf das **verkupferte Zink** tropfen läßt, wobei schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (80°) die Reduktion zum Kohlenwasserstoff sich vollzieht[4]). Noch energischer wirkt von Metallpaaren das **Aluminiumamalgam**. Läßt man dies z. B. auf Isobutyljodid einwirken, das in Isobutylalkohol gelöst ist, unter Zugabe von etwas Wasser, so erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht *Isobutan*, ebenso normales *Butan* und *Propan* aus den zugehörigen Jodiden. Die Reaktion vollzieht sich in ganz kurzer Zeit, während Gladstone und Tribe 84 Stunden erwärmen mußten[5]).

---

[1]) Tafel und Pfeffermann, B. 35, 1510 (1902); Böhringer u. Söhne, D.R.P. 141346 (1903). [2]) Böhringer u. Söhne, D.R.P. 175071 (1906).

[3]) Bequeme Darstellung hierfür vgl. Red. Gr. XIII, 1 S. 176, sowie B. 17, Ref. 520 (1884). [4]) Gladstone und Tribe, B. 6, 202, 454, 1153 (1873).

[5]) Hans Wislicenus, J. pr. 54, 52 (1896).

Hierher gehört das neuerdings mehrfach angewandte **Zinkpalladium**, das besonders zur Reduktion hydroaromatischer Halogenverbindungen sehr geeignet ist.

Darstellung und Verwendung von Zinkpalladium. *Man ätzt Zink mit verdünnter Schwefelsäure an und schlägt dann mit einer 1—2 %igen Palladiumchlorürlösung etwas Palladium darauf nieder, gießt dann ab, wäscht mit Alkohol und trocknet, wenn nötig. Das Zinkpalladium wird nun mit absolutem Alkohol übergossen und tropfenweise mit bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt, wobei der Wasserstoff zunächst lebhaft vom Palladium absorbiert wird. Sowie die Abscheidung freien Wasserstoffs beginnt, wird das zu reduzierende Jodid oder Bromid, z. B. Jodhexamethylen, hinzugebracht und allmählich weitere Salzsäure hinzugegeben.*

Ein Rückflußkühler verhindert das Entweichen des Kohlenwasserstoffs mit dem Wasserstoff. Die Reaktion verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur, doch schadet Erwärmen nicht. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche ab und wird mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 70—75 % der Theorie.

So wurden hergestellt *Hexamethylen, Methylhexamethylen, Dimethylhexamethylen, Dimethylpentamethylen, Aethylpentamethylen* usw.[1]).

Auch durch die bloße Einwirkung von **Zink bei Gegenwart von Wasser** kann die Reduktion bewirkt werden. Diese alte von Frankland[2]) stammende Methode leidet aber an dem Übelstand, daß man im Rohr auf 150—160° erhitzen muß. Vermutlich entstehen Zinkalkyle intermediär.

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn + 2\,H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6.$$

In einigen Fällen gelingt die Reduktion schon beim Erwärmen im offnen Gefäß. t-Butyljodid liefert so *Trimethylmethan*[3]). Ganz besonders zu empfehlen ist aber für viele Zwecke die Verwendung von **Zinkstaub** in wäßrig-alkoholischer Suspension. Jodäthyl liefert so leicht *Aethan*. Chloroform wird energisch zu *Methan* reduziert[4]).

Die oben angeführten alizyklischen Halogenverbindungen werden hierdurch mindestens ebenso glatt wie durch Zinkpalladium zu Kohlenwasserstoffen reduziert.

42 g Jodhexamethylen werden mit 120 g 80 %igem Alkohol und 50 g Zinkstaub eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Auf Wasserzusatz scheidet sich das *Hexamethylen* in fast theoretischer Ausbeute ab[5]).

Um optisch-aktive Kohlenwasserstoffe aus entsprechenden Jodiden darzustellen, ist es zweckmäßiger, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Die Reduktion läßt sich dann bewirken, wenn man das Jodid in dem fünffachen Volumen **Eisessig** löst, der bei 0° mit **Jodwasserstoff** gesättigt ist, und **Zinkstaub** dann unter Abkühlung einträgt. Der Kohlenwasserstoff wird im Dampfstrom abgeblasen[6]). Die Paraffinjodide werden übrigens schon durch **Zinkstaub und Eisessig** allein glatt in *Paraffine* übergeführt[7]).

Im Vergleich zu diesen Methoden erscheint das ältere Verfahren der Reduktion durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure[8]) oder unter Zusatz von rotem Phosphor[9]) heute für die Alkylhalogenide weniger bequem.

Sehr einfach und glatt verläuft, besonders für die Gewinnung nicht zu großer Mengen von Kohlenwasserstoffen, das Verfahren von Grignard und Tissier[10]), wonach das Halogenalkyl in absolutem Äther mit einem Atom Magnesium (in Spänen) in Reaktion gebracht und danach das Alkylmagnesiumjodid durch Zusatz von Wasser oder verdünnter Säure zerlegt wird:

[1]) Zelinsky, B. 31, 3205 (1898). [2]) Frankland, A. 71, 203 (1849); 74, 41 (1850).
[3]) Butlerow, A. 144, 10 (1867). [4]) Sabanejew, B. 9, 1810 (1876).
[5]) Zelinsky, B. 34, 2801 (1900). [6]) Zelinsky, B. 35, 2678 (1902).
[7]) J. Wislicenus, A. 219, 312 (1883). [8]) Berthelot, J. pr. [1] 104, 103 (1868).
[9]) Lautemann, A. 125, 12 Anm. (1863). [10]) Grignard u. Tissier, C. r. 132, 835 (1901).

$$C_2H_5MgJ + H_2O = C_2H_6 + MgO + HJ.$$

Von C_6 an tritt jedoch die Reaktion

$$2\,C_6H_{13}J + Mg = MgJ_2 + C_{12}H_{26}$$

in den Vordergrund, die andere zurück.

Ein für aliphatische wie aromatische Halogenverbindungen in gleich guter Weise zu verwendendes Reduktionsmittel ist das **Natriumamalgam,** wodurch auch in der aromatischen Reihe, wenn nicht zu lange Einwirkung stattfindet, keine weitergehende Reduktion der Benzolkerne eintritt.

So läßt sich Glyzerinmonochlorhydrin durch überschüssiges Amalgam in *Propylenglykol* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ überführen [1]) und ebenso alle Additionsprodukte von unterchloriger Säure an Olefine in die entsprechenden Alkohole. Für halogenierte Fettsäuren verwendet man gewöhnlich die dreifache Menge Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung, meist unter guter Kühlung. So geht z. B. Bromhydrotiglinsäure (sowie das damit identische Hydrobromid der Angelikasäure) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)\,COOH$ in der Hauptsache in *Methyläthylessigsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ über [2]). γ-Jodbuttersäure wird in saurer Lösung zur normalen *Buttersäure* [3]), Bromoxyisobuttersäure zur *Oxyisobuttersäure* [4]). Selbst Chlorkohlensäureeester wird dadurch bei Eiskühlung zur *Ameisensäure* reduziert [5]).

Für jodierte Säuren kann jedoch auch konzentrierte **Jodwasserstoffsäure** verwandt werden, wodurch Jodessigsäure in der Kälte zu *Essigsäure*, α-Jodpropionsäure zu *Propionsäure*, β-Jodpropionsäure dagegen erst bei 180° zur *Propionsäure* reduziert wird [6]).

Die halogenierten Benzole werden besonders in alkoholischer Lösung leicht durch Natriumamalgam reduziert, so Jodbenzol; ebenso gehen Di- und Trijodbenzol durch Natriumamalgam in *Benzol* über, Brombenzol schon viel langsamer [7]). Die halogenierten Benzoësäuren lassen sich leicht in siedender wäßriger Lösung enthalogenieren, so erhält man aus den Chlorbenzoësäuren z. B. Benzoësäure [8]).

Die Brom- und Chloraminobenzoësäuren, z. B. $C_6H_3 \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(3)}{NH_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$, die Dibromaminobenzoësäure $C_6H_2 \cdot \overset{(5)}{Br} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(2)}{NH_2} \cdot \overset{(1)}{COOH}$ gehen in *m-Aminobenzoësäure* bzw. *Anthranilsäure* beim mehrtägigen Behandeln mit Natriumamalgam über [9]). Brom-o-phenylendiamin wird durch vierzehntägiges Behandeln zu *o-Phenylendiamin* [10]), Tetrachlorphtalsäure in alkoholischer Lösung zu *Phtalsäure* [11]), Monobrom-o-xylolsulfosäure $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{CH_3} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(5)}{SO_3H}$ in alkalischer Lösung zu *o-Xylolsulfosäure* [12]).

Für halogenierte Säuren kann auch **Jodwasserstoffsäure** verwandt werden. So bildet sie mit Jodsalizylsäure rasch bei 100° *Salizylsäure* [13]). Andererseits reduziert Jodwasserstoff wohl Benzylchlorid bei 140° zu *Toluol*, nicht aber Chlortoluol.

Führt die Reduktion mit Natriumamalgam nicht zum Ziele, so hilft oft die Reduktion mit **Zinkstaub und Kalilauge.** Die Chlortropasäure $CH_2OH \cdot$

---

1) Lourenço, A. 120, 91 (1861). 2) Pagenstecher, A. 195, 118 (1879).
3) Saytzeff, J. pr. 25, 71 (1882). 4) Kolbe, J. pr. 25, 378 (1882).
5) Geuther, A. 205, 226 (1880). 6) Kekulé, A. 131, 223 (1864).
7) Kekulé, A. 137, 163 (1866).
8) Kolbe und Lautemann, A. 115, 188 (1860); Beilstein und Reichenberg, A. 132, 312 (1864). 9) Hübner, A. 222, 180, 191, 200 (1884).
10) Hübner, A. 209, 360 (1881). 11) Claus und Spruck, B. 15, 1403 (1882).
12) Jacobsen, B. 17, 2374 (1884). 13) Kekulé, A. 131, 235 (1864).

·Cl(C_6H_5)·COOH, die durch ersteres Mittel nicht zur *Tropasäure* reduzierbar st, kann, in konzentrierter Kalilauge gelöst, durch Zinkstaub und wenig Eisenteile dahinein übergeführt werden, wenn man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden sich selbst überläßt[1]).

Enthalogenierungen können schließlich auch durch **Natrium und Alkohol** noch bewirkt werden. Tetrabrom-m-kresol liefert so *m-Kresol*, Pentabromdehydrothymol geht, nachdem es zuerst in der Seitenkette durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure entbromt ist, durch Natrium und Alkohol leicht in *Thymol* über[2]).

Partielle Reduktion läßt sich bei gewissen Polyhalogenverbindungen zuweilen durch **Zink und Salzsäure** bewirken; Chloroform geht dadurch in alkoholischer Lösung leicht in *Methylenchlorid* über[3]). Weitergehende Reduktion findet nur schwer statt, ebenso bei der Einwirkung von kochender destillierter Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf Jodoform, wobei sehr glatt *Methylenjodid* entsteht[4]).

Um im Dibromdinitromethan das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne gleichzeitig die Nitrogruppen zu verändern, bedient man sich des **Schwefelammoniums** oder besser noch **der arsenigen Säure.** Natriumamalgam reduziert die Verbindung nur zu einem Mononatriumsalz, Zink und Salzsäure wirken nicht ein[5]). Behandelt man dieses Alkalisalz des Bromdinitromethans in der mit Ammoniak versetzten wäßrigen Lösung vorsichtig mit Schwefelwasserstoffgas, so wird es zu $CHNO_2 : NO_2K$ reduziert[6]). Besser verfährt man jedoch folgendermaßen.

Man trägt 2 Teile Dibromdinitromethan in eine kalt gehaltene Lösung von 3 Teilen Arsenik und 6 Teilen Kalihydrat in 6—8 Teile Wasser ein, läßt einige Stunden stehen und erwärmt schließlich kurze Zeit. Das ausgeschiedene Kaliumsalz kristallisiert man zweimal aus Wasser um, suspendiert es in Eiswasser und zerlegt es nach Zusatz von Äther durch verdünnte Schwefelsäure. Man erhält das Dinitromethan $CH_2(NO_2)_2$ in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie[7]).

Werden die Halogenderivate der aromatischen Reihe dampfförmig mit Wasserstoff gemischt über frisch reduziertes Nickel geleitet, so findet, ohne gleichzeitige Hydrierung des Benzolkerns, Reduktion statt. Chlorbenzol liefert bei 270° glatt *Benzol* und Chlorwasserstoff neben wenig *Diphenyl*. Schwerer werden schon die Bromverbindungen und noch schwerer die Jodide reduziert, weil sich Diphenyl und Nickeljodid bildet und letzteres erst durch reinen Wasserstoff wieder reduziert wird. Trichlorphenol geht bei derselben hohen Temperatur zu 75% in Phenol über[8]). Die Halogenverbindungen der Fettreihe liefern bei der gleichen Behandlung unter Abspaltung des Halogens als Halogenwasserstoff nur *Olefine*, oder das Molekül zerfällt vollkommen. Nur Jodmethyl liefert in der Hauptsache *Methan*[9]).

2. Verhalten der Dihalogenide gegen Reduktionsmittel.

Zur Bestimmung der relativen Stellung zweier Bromatome in aliphatischen und alizyklischen Verbindungen kann man sich des Verhaltens gegen **Natriumamalgam** oder **Eisessig und Zinkstaub** bedienen. Befinden sich die Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, so werden sie durch die genannten Reduktionsmittel oder auch gewisse andere ohne Ersatz, unter Rückbildung der olefinischen Doppelbindung, herausgenommen, andernfalls durch

[1]) Ladenburg, A. 217, 11 (1883). [2]) Baeyer u. Seuffert, B. 34, 45, 48 (1901).
[3]) Greene, J. 1879, 490. [4]) Baeyer, B. 5, 1095 (1872).
[5]) Losanitsch, B. 16, 52 (1883). [6]) Villiers, Bl. 41, 282 (1884); 43, 322 (1885).
[7]) Duden, B. 26, 3004 (1893). [8]) Sabatier und Mailhe, C. r. 138, 245 (1904).
[9]) Sabatier und Mailhe, C. r. 138, 407 (1904).

Wasserstoff ersetzt. α-β-Dibrompropionsäure wird durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure in Akrylsäure zurückgeführt[1]:

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot COOH.$$

Am besten gelingt diese Reduktion, wenn man den Dibrompropionsäuremethylester mit **Zinkschnitzeln** und **Methylalkohol** kocht, wobei 77% der Theorie an *Akrylsäureester* entsteht[2]. Butadiëntetrabromid wird ebenso von seinen vier Bromatomen befreit, wenn man es mit Zinkstaub und Alkohol behandelt, wobei es in Butadiën zurückgeht[3].

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br \rightarrow CH_2 : CH - CH : CH_2.$$

Angelika- oder Tiglinsäuredibromid geht durch Natriumamalgam auch in großem Überschuß nur in *Tiglinsäure* über[4]; vgl. dazu Red. Gr. XIII, 6, S. 183. γ-δ-Dibromvaleriansäure ebenso in *Allylessigsäure*[5]:

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Äthylenbromid liefert mit Zinkstaub und Eisessig stürmisch *Äthylen*, ebenso Propylenbromid *Propylen*[6]. Auch Zinkstaub und wäßriger Alkohol bewirkt schon das Gleiche[7].

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäuredibromid (I) gibt, auf dem Wasserbade mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, die *Tetrahydroterephtalsäure* (II) zurück, was die Stellung der beiden Bromatome beweist. Das Monohydrobromid derselben Säure (III) dagegen wird unter denselben Bedingungen leicht zu *Hexahydroterephtalsäure* (IV) reduziert, die in zwei geometrisch isomeren Formen auftritt und so leicht gewonnen werden kann[8]:

[Strukturformeln: I → II ; III → IV]

Die 1,4-Dibromhexahydroterephtalsäure (V) dagegen, ebenso wie das Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure (VI), liefert mit Natriumamalgam oder mit Eisessig-Zinkstaub *Hexahydroterephtalsäure* (VII)[9]

[Strukturformeln: V → VII ← VI]

Addiert man andererseits an $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure (VIII) zwei Moleküle Bromwasserstoff, so entsteht ein Dibromid (IX), das mit Zinkstaub und Eisessig eine ungesättigte Säure (Δ^2-Tetrahydrosäure) liefert (X), also die Bromatome benachbart enthalten muß[10]:

[Strukturformeln: VIII → IX → X]

---

[1] Caspary und Tollens, A. 167, 241 (1873). [2] Röhm, B. 34, 573 (1901).
[3] Thiele, A. 308, 339 (1899). [4] Pagenstecher, A. 195, 127 (1879).
[5] Messerschmidt, A. 208, 100 (1881). [6] Linnemann, B. 10, 1111 (1877).
[7] Sabanejew, B. 9, 1810 (1876). [8] Baeyer, A. 245, 169 (1888).
[9] Baeyer, A. 250, 273 (1889). [10] Baeyer, A. 250, 277 (1889).

Eine Ausnahme von dieser Regel macht das eine (feste) Zyklopentadiëndibromid, das bei 10—15° mit Eisessig-Zinkstaub in *Zyklopentadiën* zurückgeht [1]),

$$\underset{CH_2}{CHBr \cdot CH : CH \cdot CHBr} \longrightarrow \underset{CH_2}{CH : CH — CH : CH}$$

und das Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, das, ebenso behandelt, nicht *Propan*, sondern *Trimethylen* liefert [2]). Im übrigen ist die Regel außerordentlich oft bestätigt worden [3]).

Von weiteren Gesetzmäßigkeiten, die hierher gehören, sei angeführt, daß, je leichter sich Halogen an Doppelbindungen addiert, es auch um so leichter wieder herausgenommen wird. Behandelt man Äthylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid mit Zinkspänen in ätherischer Lösung, so verliert zuerst das Isobutylenbromid, zuletzt Äthylenbromid das Brom [4]). Bei der Abspaltung von Brom aus den Additionsprodukten von Halogen an die stereoisomeren Äthylenderivate bildet sich in überwiegender Menge das stabile Stereoisomere zurück. Dibrombernsteinsäure ebenso wie Isodibrombernsteinsäure geben mit **Zinkspänen in feucht-ätherischer** Lösung nur *Fumarsäure*, nicht Maleïnsäure. Zitradibrombrenzweinsäure liefert ebenso nicht Zitrakonsäure, sondern die stabile *Mesakonsäure* [5]).

Zimtsäure- und Allozimtsäuremethylesterdibromid geben beim Behandeln mit Zinkspänen in Methylalkohol *Zimtsäureester*, der zweite Ester auch ein Zehntel *Alloester* [6]). Die beiden stereoisomeren Stilbendibromide geben mit frisch **verkupfertem Zink** in Alkohol nur festes Stilben [7]); vgl. Red. Gr. XIII, 1, S. 176.

Die Methode der Halogenentziehung durch Zink führt auch am sichersten zu dem sonst schwer zugänglichen *Allen* [8]):

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br \xrightarrow{\text{alk. Kali}} CH_2 : CBr \cdot CH_2Br \dashrightarrow CH_2 : C : CH_2.$$

Zur Entziehung von Brom, das an die Acetylenbindung addiert ist, dient zweckmäßig **Zinkstaub in Acetonlösung,** wobei z. B. *Tolan* aus Tolandibromid regeneriert wird [9]). Auch hier verhalten sich die Stereoisomeren verschieden: der aus Acetylendikarbonsäureester durch Brom sich leicht bildende Dibromfumarester wird durch Zink leichter entbromt als der Dibrommaleïnester [10]).

Diese Entziehung des Halogens gelingt auch bei gewissen Dihalogenstyrolen, wenn man sie in absolutem Äther mit **Natrium** behandelt. So liefert das p-Methyl-α-ω-dichlorstyrol damit *p-Tolylacetylen* [11])

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CHCl + Na_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : CH + 2\,NaCl.$$

Ebenso verhalten sich einige Homologe, B. 33, 3261 (1900), nicht dagegen das p-Methoxy-α-ω-Dichlorstyrol, das das Halogen nur beim Erhitzen unter Druck auf 90° abgibt [12]).

[1]) Thiele, A. 314, 296 (1901). [2]) Zelinsky u. Schlesinger, B. 41, 2429 (1908).
[3]) Vgl. z. B. noch Baeyer, B. 27, 443 (1894). [4]) Michael, B. 34, 4217 (1901).
[5]) Michael u. Schulthess, J. pr. 43, 591, 592 (1891); Michael, J. pr. 52, 319 (1895).
[6]) Liebermann, B. 24, 1108 (1891). [7]) Straus, A. 342, 263 (1905).
[8]) Gustavson und Demjanow, J. pr. 38, 201 (1888); Vaubel, B. 24, 1685 (1891).
[9]) Straus, A. 342, 197 (1905). [10]) Michael, J. pr. 46, 221 (1891); 52, 353 (1895).
[11]) Kunckell und Gotsch, B. 33, 2656 (1900).
[12]) Kunckell und Eras, B. 33, 3265 (1900), 36, 915 (1903).

3. Reduktion halogenhaltiger Basen und heterozyklischer Verbindungen.

Das Halogen in heterozyklischen Basen läßt sich auf die verschiedenste Weise durch Wasserstoff ersetzen; in vielen Fällen muß das Reduktionsmittel ganz der Natur der Base angepaßt werden. In der Pyridinreihe scheint am besten **Zinn und Salzsäure** zu wirken; man erwärmt z. B. Chlornikotinsäure so lange damit auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, dampft ab, entzinnt durch Schwefelwasserstoff und fällt mit Kupferacetat *nikotinsaures* Kupfer [1])

$$C_5H_3\overset{(1)}{N}\cdot\overset{(2)}{Cl}\cdot\overset{(5)}{COOH} \longrightarrow C_5H_4\overset{(1)}{N}\cdot\overset{(3)}{COOH}.$$

Der Ersatz des selbst sehr leicht beweglichen Halogenatoms im Chlorcinnolin gelingt nur nach der Methode von Königs [2]), indem man es (5 g) mit 100 ccm 15 %iger **Schwefelsäure** und 5 g **Eisenfeile** zwei Stunden lang schüttelt. Man filtriert, versetzt mit fester Soda, äthert öfter aus und behandelt die ätherische Lösung mit Kohle. Man erhält nach dem Verdunsten des Äthers kristallinisches *Dihydrocinnolin*. Es hat also gleichzeitig Wasserstoffaufnahme stattgefunden [3])

$$C_6H_4\begin{cases}C\,Cl : CH \\ \quad\quad\;\, | \\ N \;:\; N\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH : CH \\ \quad\quad\;\, | \\ NH \cdot NH\end{cases}$$

Über den Ersatz des Chlors in den gechlorten Chinabasen nach Königs vgl. C(OH) → CH, Red. Gr. III, 1, S. 140.

Behandelt man α-Chlorlepidin nach demselben Verfahren, um es in *Lepidin* überzuführen, so versagt die Methode, sie gelingt dagegen beim Jodlepidin, das man durch Erhitzen mit etwas Jodkalium, rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (127°) auf 100° aus Chlorlepidin leicht erzeugen kann, durch mehrtägiges Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile. Aus der alkalisch gemachten Lösung treibt man das *Lepidin* im Dampfstrom ab [4]).

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3) : CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\, | \\ N \quad : \quad C\cdot Cl\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(CH_3) : CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\, | \\ N \quad\quad : CH\end{cases}$$

Andererseits hat Knorr [5]) schon früher gezeigt, daß das α-Chlorlepidin durch Erhitzen mit etwas **Phosphor** und **Jodwasserstoffsäure** auf 170° glatt zu *Lepidin* reduziert werden kann.

Um Chlorindazol zu *Indazol* zu reduzieren, bedient man sich am besten des **Zinkstaubes und Salzsäure**, wodurch leicht Reduktion eintritt, während Natrium und Alkohol den Ersatz nur unvollkommen bewirken [6]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl \\ | \\ N\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ | \\ N\end{matrix}\right\rangle NH$$

Auch beim Jodthioxen verläuft die Reduktion mittels Natrium und Alkohol unvollständig; leicht dagegen beim einstündigen Kochen mit **alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub**. Das Verfahren eignet sich zur Gewinnung reinen *Thioxens* aus Rohthioxen [7]).

---

1) v. Pechmann u. Welsh, B. 17, 2392 (1884). 2) Königs, B. 28, 3144 (1895).
3) Busch und Rast, B. 30, 521 (1897). 4) Byvanck, B. 31, 2153 (1898).
5) Knorr, A. 236, 99 (1886). 6) E. Fischer und Seuffert, B. 34, 797 (1901).
7) Messinger, B. 18, 1636 (1885).

Um aus halogenierten Purinen halogenfreie Purinkörper zu erhalten, verwendet man die zehnfache Menge rauchender **Jodwasserstoffsäure** unter Erwärmen oder in der Kälte **unter Zusatz von Jodphosphonium.** Die Reduktion erfolgt meist glatt bei allen Halogenpurinen, die außer Halogen noch Sauerstoff, Schwefel oder NH_2 enthalten[1]). Man löst z. B. 2,6-Diäthoxy-8-chlorpurin in der zehnfachen Menge Jodwasserstoff (1,96), fügt einen Überschuß von feingepulvertem Phosphoniumjodid hinzu und schüttelt dauernd. Das ausgeschiedene Jod verschwindet und man erhält nach drei Viertelstunden eine fast farblose Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade spaltet sich das darin enthaltene *Diäthoxypurin* und es entsteht ein Kristallbrei von jodwasserstoffsaurem *Xanthin*, das nach dem Abdampfen zur Trockne durch Ammoniak zerlegt wird. Genau so vollzieht sich die Reduktion des 6-Amino-2,8-dichlorpurins zum *Adenin*[2]).

```
          N = C·(OC2H5)                       NH — CO
          |   |                               |    |
(C2H5O)·C     C — NH\                         CO   C — NH\
          ||  ||      >CCl      ———→          |    ||      >CH ;
          N — C — N  /                        NH — C — N  /
   2,6-Diäthoxy-8-chlorpurin                       Xanthin

      N = C(NH2)                          N = C·NH2
      |   |                               |   |
  ClC     C — NH\                         CH  C — NH\
      ||  ||      >CCl      ———→          ||  ||      >CH
      N = C — N  /                        N — C — N  /
  6-Amino-2,8-dichlorpurin                    Adenin
```

Bei sauerstofffreien Chlorpurinen gelingt die Reduktion nicht in dieser Weise, weil neben Halogen auch ein Kohlenstoffatom entfernt wird. Sie läßt sich aber ausführen auf Grund der Beobachtung, daß konzentrierte Jodwasserstoffsäure bei 0° Jodpurine bildet, die bei der geringen Affinität des Jods zum Kohlenstoff durch bloßes Kochen mit **Wasser und Zinkstaub** totale Reduktion zu *Purinen* erleiden.

2,6,8-Trichlorpurin (I) wird bei 0° durch Jodwasserstoff (1,96) und Phosphoniumjodid in *2,6-Dijodpurin* (II) verwandelt, wovon 1 Teil in 900 Teilen Wasser gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub eine Stunde rückfließend gekocht wird unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestroms. Man filtriert dann den das Purin als Zinkverbindung enthaltenden Zinkstaub ab, erhitzt ihn mit der fünffachen Menge Wasser und leitet $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde Schwefelwasserstoff ein; dann filtriert man wieder und erhält nach dem Eindampfen des Filtrats das *Purin* (III) als nahezu farblose Masse.

```
   N = CCl                       N = CJ                        N = CH
   |    |                        |   |                         |   |
I ClC   C — NH\          II JC       C — NH\         III HC        C — NH\
   ||   ||     >CCl  ———→    ||  ||       >CH   ———→     ||  ||         >CH
   N — C — N  /              N — C — N   /               N — C — N   /
   Trichlorpurin               Dijodpurin                    Purin
```

In ähnlicher Weise wird das 7-Methyl-2-jodpurin zum *7-Methylpurin* und das 9-Phenyljodpurin zum *9-Phenylpurin* reduziert[3]).

Analog, nur leichter, lassen sich die verwandten gechlorten Pyrimidine, die man aus Uracilen oder Barbitursäure durch Phosphoroxychlorid gewinnen kann, zu *Pyrimidinen* reduzieren.

Reduktion von Trichlorpyrimidin zu Pyrimidin. 5 g 2,4,6-Trichlorpyrimidin werden mit 35 g Zinkstaub und 500 g Wasser rückfließend erhitzt, bis keine Öltropfen mehr zurückfließen. Dann destilliert man, solange Sublimatlösung aus dem Destillat noch ein

---

[1]) E. Fischer, B. 32, 459 (1899). [2]) E. Fischer, B. 30, 2235, 2240 (1897).
[3]) E. Fischer, B. 31, 2550 (1898).

weißes Doppelsalz abscheidet, das durch Destillation mit Schwefelnatrium zerlegt wird. Aus diesem Destillat scheidet festes Kali das *Pyrimidin* ab[1]).

$$\begin{array}{ccc} N - CCl\,(6) & & N - CH \\ \| \quad \| & & \| \quad \| \\ ClC(2)\ CH & \longrightarrow & HC \quad CH \\ | \quad | & & | \quad | \\ N = CCl\,(4) & & N = CH \end{array}$$

Ebenso ist das Tetrachlorpyrimidin reduzierbar[2]), nicht dagegen das 2-Chlor-4,5,6-Diaminomethylpyrimidin, das aber durch rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in *4,5,6-Diaminomethylpyrimidin* übergeführt werden kann[3]).

Gewisse halogenierte Basen lassen sich durch die üblichen Reduktionsmittel nicht reduzieren, sei es, daß diese nicht einwirken oder daß Spaltung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt. Hier läßt sich zuweilen eine glatte Reduktion bewirken durch **Zinkstaub und konzentrierte Jodwasserstoffsäure** bei niedriger Temperatur.

So geht das Dimethyl-α-jodmethyl-pyrrolidinammoniumjodid (I) oder die entsprechende Dibromverbindung in *Dimethyl-α-*methylpyrrolidinammoniumjodid (II) über, wenn man ersteres (20 g) mit 160 g Jodwasserstoffsäure (1,7) übergießt und unter Eis-Kochsalzkühlung 20 g Zinkstaub bei höchstens 0° einträgt. Man läßt über Nacht stehen und fällt nach der Filtration aus der eingeengten Lösung durch konzentrierte Natronlauge das quartäre Jodid, das bald kristallinisch erstarrt[4]).

$$\text{I}\ \begin{array}{l} CH_2 - CH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}\!\!\!\!\begin{array}{l} CH_2J \\ >N(CH_3)_2J \\ \ \end{array} \longrightarrow \text{II}\ \begin{array}{l} CH_2 - CH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}\!\!\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ N(CH_3)_2J \\ \ \end{array}$$

Genau ebenso kann Monobromtropanbrommethylat zu *Tropanbrommethylat* reduziert werden. Die Methode scheint besonders da am Platze, wo Halogenwasserstoffabspaltung vermieden werden soll (l. c.).

Die gleiche Methode ist mit Erfolg verwandt worden zur Reduktion des α-(ω-Jodäthyl-)pyridins, das nach 18—20-stündigem Stehen mit dem Gemisch *α-Aethylpyridin* liefert[5]).

4. Ersatz von Halogen an olefinischen Doppelbindungen durch Wasserstoff.

Um Halogen, das an einer olefinischen Doppelbindung steht, durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne diese zugleich aufzuheben, bedient man sich fast ausschließlich des **Zinkstaubs**, den man auf die alkoholische oder eisessigsaure Lösung des Halogenkörpers einwirken läßt. Die Einwirkung von metallischem Natrium auf feuchtätherische Lösungen ist wegen der Gefahr von Wasserstoffanlagerungen weniger empfehlenswert. Die Verwendung des ersteren Reduktionsmittels ist sogar bei stereoisomeren Halogenverbindungen am Platze, bei denen Umlagerungen ausgeschlossen werden sollen.

Die halogenierten Zimtsäuren lassen sich so leicht zu Zimtsäuren reduzieren. α-Bromzimtsäure (Schmelzpunkt 131) muß allerdings sehr lange in alkoholischer Lösung mit Zinkfeile gekocht werden, am besten dreimal je fünf Stunden, indem man jedesmal die Säure aus dem Zinksalz wieder freimacht. Es entsteht Zimtsäure[6]). Viel leichter ist die β-Bromallozimtsäure (Schmelzpunkt 159°) reduzierbar. Man erhitzt 30 g davon in 300 ccm absolutem Alkohol sechs Stunden mit 60 g Zinkstaub auf dem Wasserbade am Rückflußkühler.

---

[1]) Gabriel, B. 33, 3666 (1900). [2]) Emery, B. 34, 4178 (1901).
[3]) Gabriel und Colman, B. 34, 1245 (1901). [4]) Willstätter, B. 33, 375 (1900).
[5]) Königs und Happe, B. 35, 1345 (1902). [6]) Liebermann, B. 28, 136 (1895).

Dann filtriert man, versetzt mit Wasser, dampft ein, zerlegt das Zinksalz durch Salzsäure und zieht mit Äther die *Allozimtsäure* aus (95 % Ausbeute).

Die gewöhnliche β-Bromzimtsäure (Smp. 133°), genau so behandelt, gibt sofort gewöhnliche Zimtsäure[1]). Nach Michael soll bei der Reduktion der Bromallozimtsäure außer Allozimtsäure auch Iso(?)zimtsäure oder vielleicht auch Hydrozimtsäure entstehen[2]).

Chlorverbindungen sind für die Reduktion weniger geeignet, da das Chlor viel schwerer zu ersetzen ist.

Behandelt man Bromisostilben mit Eisessig und Zinkstaub, Eisessig und Natriumamalgam oder am besten mit Zinkstaub und Alkohol von 90 %, so erhält man öliges *Isostilben* fast ohne Umlagerung zum festen Stilben[3]).

Auch durch Behandeln solcher Halogenverbindungen mit **Aluminiumamalgam** soll nur das Halogen durch Wasserstoff ersetzt, die Doppelbindung dagegen nicht aufgehoben werden. So wird β-Chlorkrotonsäureester in *Krotonsäure* übergeführt[4]), vgl. dagegen Red. Gr. XIII, 2, S. 179, 180.

Zuweilen ist das Halogen an die Doppelbindung so fest gekettet, daß es ohne gleichzeitige Aufhebung dieser nicht herausgenommen werden kann. 1-Chlor-2-phenylkumaron kann weder durch Natriumamalgam noch durch Zink und Säuren entchlort, sondern nur durch **Natrium und Alkohol** reduziert werden, und zwar zum *2-Phenylkumaran*[5]). Im Gegensatz hierzu wird das 1.3,4.6-Tetrabrom-2.5-Dimethylkumaron durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure im Furankern entbromt und geht in *3.4,6-Tribrom-2,5-Dimethylkumaron* über[6]):

$$\text{Br, O, CH}_3\text{, Br, Br: } \ldots \text{C}\cdot\text{Br} \;/\; \text{C}\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Br, O, CH}_3\text{, Br, Br: } \ldots \text{CH} \;/\; \text{C}\cdot\text{CH}_3$$

Auch zwei Halogenatome, die an der Doppelbindung liegen, lassen sich ersetzen. So geht das α-β-Chlorbrompropenylbenzol beim Behandeln mit Natriumdraht in alkoholfeuchtem Äther in *Propenylbenzol* über[7]).

$$C_6H_5 \cdot C\,Cl : C\,Br \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CHCH_3.$$

XVI. Spaltung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff usw. durch Reduktion.

Spaltungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen unter Addition von Wasserstoff an die Bruchstücke sind im allgemeinen recht selten beobachtet. So geht der rote Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthen beim Glühen mit **Zinkstaub** in *Fluoren* über[8]):

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix} + 2\,H_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2 + CH_2<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$$

---

[1]) Liebermann und Scholz, B. 25, 950 (1892).
[2]) Michael, B. 34, 3640 (1901); 36, 900 (1903).
[3]) J. Wislicenus, C. 1901, I 464. [4]) Hans Wislicenus, J. pr. 54, 52 (1896).
[5]) Stoermer, B. 36, 3984 (1903). [6]) Baeyer und Seuffert, B. 34, 50 (1901).
[7]) Kunckell und Dettmar, B. 36, 772 (1903); vgl. indessen dazu Klages, B. 36, 2572 (1903). [8]) Gräbe, B. 25, 3147 (1892).

o-Oxybenzolkarbonsäuren können beim Behandeln mit **Natrium und Alkohol** totale Ringspaltung erleiden, eine Reaktion, die aber letzten Endes nur eine Hydrolyse ist. Vgl. Gr. XIII, 8.

o-Oxydiphenyläthylen wird beim Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure gespalten in *Phenol* und *Styrol*, die sich aber alsbald wieder miteinander kondensieren zum p-Oxydiphenyläthan [1]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ C\cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. {\overset{CH_2}{/\!/}} + H_2 = C_6H_5\cdot OH + CH_2:CH\cdot C_6H_5 = \overset{(4)}{O}H\cdot C_6H_4\cdot \overset{(1)}{C}H\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Eine ganze Reihe von Spaltungen sind bei Mesitylenderivaten unter dem Einfluß von konzentrierter **Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor** beobachtet, die im wesentlichen aber auch mehr hydrolytischer Natur sein dürften. Die Alkylmesitylene zerfallen damit alle unter Abspaltung von *Mesitylen*, und zwar um so leichter, je kleiner das Alkyl ist. Isodurol liefert schon bei 160—180 ° Mesitylen, Äthylmesitylen bei 200 °, Propylmesitylen bei 250 °. Hexamethylbenzol liefert schon bei 200 ° Mesitylen. Auch die Acylmesitylene zerfallen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bei 120 ° in Mesitylen und Fettsäuren [2].

Eine auffallend leichte Spaltung zwischen Kohlenstoffatomen tritt ein bei der Einwirkung von **Natriumamalgam** auf die n-Phenylosotriazolkarbonsäure, die damit in *Blausäure* und *Phenylhydrazidoessigsäure* zerfällt [3].

$$\begin{matrix} N & \text{—}\vdots\text{—} N(C_6H_5) \text{—} & N \\ \| & & \| \\ HC & \text{—}\vdots\text{————} & C\cdot COOH \end{matrix} \longrightarrow CNH + C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Eine Ringsprengung unter Verlust eines Kohlenstoffatoms findet statt beim Behandeln von 4-Methylpyrimidin mit Natrium und Alkohol. Auch dies dürfte eine hydrolytische Spaltung sein, die wahrscheinlich erst durch das Eindampfen mit Salzsäure erfolgt [4].

$$CH\left\langle\!\!\begin{matrix} N = CH \\ N - C\cdot CH_3 \end{matrix}\!\!\right\rangle CH \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{matrix} NH - CH_2 \\ NH - CH\cdot CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH_2 \longrightarrow CH_2O + \begin{matrix} NH_2 - CH_2 \\ NH_2 - CH\cdot CH_3 \end{matrix}\!\!\right\rangle CH$$

Über eine Reduktionsspaltung vgl. bei den Aminoketonen Gr. VI, 6.

Reine Reduktionsspaltungen sind die des Kumarons und seiner Derivate durch Natrium und Alkohol oder Jodwasserstoff, die zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff erfolgen. Kumaron wird nach beiden Methoden, nach der ersteren [5] nur zum Teil, vollständiger nach der zweiten, in *o-Aethylphenol* übergeführt [6].

Behandelt man 1-Phenylkumaron mit Natrium und Alkohol, so geht e fast glatt in *o-Oxydibenzyl* über [7]:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \\ CH \end{matrix}\right\rangle C\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_2 \end{matrix}\right. \diagup CH_2\cdot C_6H_5$$

---

[1]) Stoermer und Kippe, B. 36, 3998 (1903).
[2]) Klages und Stamm, B. 37, 1715 (1904).
[3]) v. Pechmann und Jonas, A. 262, 277 (1891).
[4]) Byk, B. 36, 1924 (1903). [5]) Alexander, B. 25, 2409 (1892).
[6]) Baeyer und Seuffert, B. 34, 52 (1901).
[7]) R. Stoermer, B. 36, 3982 (1903).

XVII. NO_2 (NO) → NH_2, NHOH → NH_2.

1. Reduktion mit Schwefelammonium oder Schwefelalkali.

Die von Zinin[1]) aufgefundene Reduktionsmethode aromatischer Nitrokörper zu Anilinen findet heute nur noch beschränkte Anwendung.

Man sättigt dazu eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei leicht die Reduktion zum *Anilin* vor sich geht. Halogennitroverbindungen und Dinitrokörper werden nur reduziert, wenn der andere Substituent nicht in o-Stellung steht, also z. B. symm. Nitrodichlorbenzol, sonst wird das Halogen oder die Nitrogruppe durch schwefelhaltige Reste ersetzt[2]). In gewissen Fällen wirkt Schwefelammonium, unter Druck bei 120° angewandt, besser als im offenen Gefäß, so bei den o-Nitrodiphenylaminen[3]).

Zur partiellen Reduktion von Polynitrokörpern ist Schwefelammonium ausgezeichnet brauchbar, wenigstens für das Laboratorium. Gewöhnlich wird in Polynitroverbindungen nur eine Nitrogruppe reduziert.

Reduktion von Dinitro- zu Nitroamidoverbindungen. Man löst z. B. 10 Teile m- oder p-Dinitrobenzol in 30 Teilen Alkohol (90%), versetzt mit 5—8 g konzentriertem Ammoniak und behandelt unter zeitweisem Erwärmen mit Schwefelwasserstoff, bis die Gewichtszunahme 6 g beträgt. Dann fällt man mit Wasser und kocht das *Nitranilin* mit Salzsäure aus[4]).

Behandelt man o-p-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium, so verhindert das Methyl die Reduktion der o-ständigen Nitrogruppe, es wird nur *o-Nitro-p-toluidin* gebildet, nicht *p-Nitro-o-toluidin*, eine Verbindung, die man dagegen durch Behandeln mit der berechneten Menge Zinnchlorür (s. u. bei 2. S. 212) ausschließlich erhält[5]).

CH_3, NO_2, NH_2 (Benzolring) ← $(NH_4)_2S$ — CH_3, NO_2, NO_2 (Benzolring) — $SnCl_2$ → CH_3, NH_2, NO_2 (Benzolring)

[1]) Zinin, J. pr. [1] 27, 149 (1842); A. 44, 286 (1842).
[2]) Beilstein und Kurbatow, B. 11, 2056 (1878).
[3]) Schöpff, B. 23, 1842 (1890); Jacobson, Fertsch und Fischer, B. 26, 681 (1893).
[4]) Beilstein u. Kurbatow, A. 176, 44 (1875). [5]) Anschütz u. Heusler, B. 19, 2161 (1886).

Auch bei partiellen Reduktionen gelingt der Ersatz einer Nitrogruppe zuweilen besser in alkoholischer Lösung im Druckgefäß. Man erhält so aus Dinitromesitylen 80 % Ausbeute an *Nitromesidin* [1]).

An Stelle des Schwefelammoniums ist neuerdings in der Technik vielfach das billige **Schwefelnatrium** zu Reduktionen von Nitrogruppen verwandt worden, so z. B., um Dinitrodiaminoanthrachinon in *Tetraminoanthrachinon* überzuführen [2]), auch für die Reduktion der Nitroanthrachinonsulfosäure [3]).

Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, daß für partielle Reduktionen das Schwefelnatrium oder noch besser das **Natriumsulfhydrat** dem Schwefelammonium überlegen ist, weil der Reduktionswert des Sulfhydrats größer ist und sich während der Reaktion kein Schwefel abscheidet.

Reduktion eines Dinitrokörpers mit Natriumsulfhydrat. Man löst 17 g m-Dinitrobenzol in 150—170 ccm Alkohol, versetzt die kochende Lösung allmählich mit der berechneten Menge Natriumsulfhydratlösung (1,5 Mol.), destilliert dann den Alkohol ab, fällt mit Wasser und saugt das *Nitranilin* ab (Ausbeute 13 g). Die wäßrige Lösung gibt beim Eindampfen Natriumthiosulfat:

$$4\,C_6H_4(NO_2)_2 + 6\,NaSH + H_2O = 4\,C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2 + 3\,Na_2S_2O_3.$$

Das Verfahren, das bei den Homologen ebenso ausführbar ist, ist auch technisch. Natriumsulfid, Na_2S, das, um die Wirkung der Hydroxylionen abzuschwächen, bei Gegenwart von Essigester angewandt wird, liefert zwar auch *Nitroanilin*, daneben aber noch eine kleine Menge *Dinitroazoxybenzol*. Natriumdisulfid Na_2S_2 liefert 87 % *m-Nitroanilin* neben 5,5 % derselben Azoxyverbindung [4]).

Natriumsulfhydrat, Darstellung und Bestimmung. *Man sättigt eine Lösung des billigen käuflichen Schwefelnatriums, $Na_2S,9H_2O$ mit Schwefelwasserstoff und verdrängt den Überschuß davon durch Wasserstoff. Die Bestimmung wird erforderlichenfalls jodometrisch oder mittels Ferrisulfat und Permanganat vorgenommen.*

Das ebengenannte **Natriumdisulfid,** das man sich bequem durch Kochen einer Lösung von 240 Teilen Schwefelnatrium mit 32 Teilen Schwefel und 200 Teilen Wasser unter Rückfluß herstellen kann, wirkt auch auf Mononitrokörper ein und kann zur Gewinnung des *Anilins* benutzt werden, wenn man die so dargestellte Lösung mit 123 Teilen Nitrobenzol unter Turbinieren kocht [5]).

$$C_6H_5\cdot NO_2 + H_2O + Na_2S_2 = C_6H_5\cdot NH_2 + Na_2S_2O_3.$$

Auch die Reduktion mehrerer Nitrogruppen scheint mittels Schwefelnatrium erreichbar. Nach Wirth [6]) geht p-Dinitrodiphenylamin durch Schmelzen mit kristallisiertem $Na_2S\cdot 9H_2O$ bei 100—150° in *Diaminodiphenylamin* über.

2. Zink oder Zinn und Säure.

Zink und Salzsäure, zuerst von A. W. Hofmann [7]) zur Reduktion von Nitrokörpern verwandt, findet kaum noch Anwendung, da sehr häufig chlorhaltige Nebenprodukte entstehen. In einigen Fällen, wie z. B. bei der p-Nitrobenzoësäure ist es überhaupt ohne Wirkung [8]).

Besonders geeignet ist dagegen **Zinn und Salzsäure,** speziell für das

---

[1]) Küster u. Stallberg, A. 278, 213 (1894). [2]) Bayer & Co., D.R.P. 143804 (1903)
[3]) R. Schmidt, B. 37, 71 (1904). [4]) Brandt, J. pr. 74, 466, 467, 469 (1906).
[5]) Kunz, D.R.P. 144809 (1903). [6]) Wirth, D.R.P. 139568 (1903).
[7]) A. W. Hofmann, A. 55, 201 (1845).
[8]) Beilstein und Wilbrand, A. 128, 257 (1863).

Laboratorium. Es ist von Roussin[1]) eingeführt worden. Man muß oft die der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,Sn + 6\,HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,H_2O + 3\,SnCl_2$$
(123) (357) (109,5) (93) (570)

entsprechende Menge Zinn anwenden, kommt aber in einfachen Fällen auch mit weniger aus, da auch **Zinnchlorür** (siehe auch weiter unten) in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure reduzierend wirkt.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,H_2O + 3\,SnCl_4.$$
(123) (570) (109,5) (93) (783)

Man verwendet daher zur Darstellung von *Anilin* aus Nitrobenzol so viel Zinn, daß das entstehende Zinnchlorür mit einwirken kann und noch ein kleiner Überschuß verbleibt.

50 g Nitrobenzol werden mit 90 g Zinn (berechnet 72 g) und konzentrierter Salzsäure in einem L-kolben zur Reaktion gebracht, wobei zeitweise Kühlung notwendig. Ist der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden, so fügt man so viel Wasser hinzu, daß ausgeschiedenes Zinnsalz gelöst wird und treibt aus der alkalisch gemachten Lösung das Anilin mit Wasserdämpfen über.

Ist die Nitroverbindung schwer löslich, so wird am besten Alkohol als Lösungsmittel verwandt. Die Verwendung von Zinn bringt den Vorteil mit sich, daß die Basen häufig in Form von oft sehr schwer löslichen Zinndoppelsalzen, z. B. $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SnCl_6$, ausfallen, die abgesogen in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden können und danach beim Eindampfen der wäßrigen Lösung oder beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure das kristallinische Chlorhydrat des Amins liefern. So wird man verfahren, wenn zu erwarten ist, daß die freie Base an der Luft veränderlich ist. Zuweilen ist es zweckmäßig, das gebildete Zinntetrachlorid durch Eintragen von metallischem Zinn wieder zu Zinnchlorür zu reduzieren, weil dies leichter durch Schwefelwasserstoff fällbar ist als das Tetrachlorid, oder weil die Chlorhydrate der gebildeten Basen zuweilen schwer löslich sind und man dann die Zerlegung des Zinndoppelsalzes ersparen kann[2]).

In anderen Fällen übersättigt man die Zinnlösung mit Alkali und treibt das Amin im Dampfstrom über oder entzieht die Base durch Äther. Die reduzierte Lösung kann auch nach dem Eindampfen mit gelbem Schwefelammon behandelt werden, wobei das Schwefelzinn in Lösung geht und das Amin sich abscheidet. Bequemer dürfte es sein, falls die Base in Wasser nicht löslich ist, das Zinndoppelsalz durch Ammoniak zu zerlegen, Alkohol zur Lösung der Base hinzuzugeben, vom ausgeschiedenen Zinnhydrat abzufiltrieren und die alkoholische Lösung wieder mit Wasser zu fällen[3]). Sehr stark reduzierend wirkt auch eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig, die mit Salzsäuregas gesättigt ist; mit einer solchen Lösung gelingen Reduktionen in der Kälte, wenn in der Hitze Verharzung eintritt[4]). Wie in alkoholischer, so können auch in ätherischer Lösung Reduktionen ausgeführt werden. Zinnchlorür, an sich in Äther nicht löslich, wird es leicht beim Einleiten von Salzsäuregas. Diese stark reduzierende Lösung dürfte sich für manche besonderen Fälle eignen[5]); vgl. Red. Gr. XXI.

[1]) Roussin, C. r. 52, 797 (1861).
[2]) Nietzki und Hagenbach, B. 30, 539 (1897); Witt und Brunner, B. 20, 1025 (1887). [3]) Meisenheimer, B. 33, 3549 (1900).
[4]) Thiele und Dimroth, A. 305, 114 (1899). [5]) Dimroth, B. 40. 2377 (1907).

Überhaupt ist Zinnchlorür in salzsaurer Lösung der Verwendung des Zinns selbst zuweilen vorzuziehen, so z. B. für die Reduktion o-nitrierter Basen[1]), vor allem aber für die partielle Reduktion von Polynitroverbindungen. Läßt man z. B. zu einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol die berechnete Menge (3 Mol.) Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2H_2O = 226$) in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter guter Kühlung und Umschütteln zutropfen, so läßt sich aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung leicht *m-Nitranilin* gewinnen. (Vgl. auch unter 1.)[2])

Ein Übelstand der Reduktionen mit Zinn ist das öfter beobachtete Auftreten von chlorhaltigen Nebenprodukten, in die das Chlor in p-Stellung ev. o-Stellung zur Amidogruppe eingetreten ist. So liefert o-Nitrotoluol als Nebenprodukt neben *o-Toluidin* auch *Chlortoluidin*)[3]:

CH_3, NO_2 ⟶ Cl, CH_3, NH_2

Nitro-p-Xylol neben *Xylidin Chlorxylidin*[4]):

CH_3, CH_3, NO_2 ⟶ Cl, CH_3, CH_3, NH_2

Nitromethylindazol gibt *Amidomethylchlorindazol*[5]), o-Nitrophenoxyaceton neben dem normalen *Methylphenmorpholin* das *Chlormethylphenmorpholin*[6]):

O, CH_2, $CO \cdot CH_3$, NO_2 ⟶ Cl, O, CH_2, $CH \cdot CH_3$, NH

Solche chlorhaltigen Basen entstehen übrigens auch leicht bei Verwendung von Zinkstaub und Salzsäure, z. B. beim m-Nitrotoluol[7]), und ihre Entstehung dürfte zurückzuführen sein auf die Bildung von Phenylhydroxylaminen, bzw durch Salzsäure daraus sich bildenden Chloraminen, die sich dann umlagern In der Tat verwandelt konzentrierte Salzsäure Phenylhydroxylamin in gechlorte Basen[8]). Der Bildung dieser Nebenprodukte kann vorgebeugt werden durch Zusatz von Graphit, das die Überspannung des Zinns beseitigt, ähnlich wie das Platin bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure[9])

3. Eisen und Säure.

Sehr gut gelingen die Reduktionen mit Hilfe von **Eisenfeile und Essigsäure,** die von Béchamp[10]) für diesen Zweck vorgeschlagen sind. Seit 186· verwendet man die billigere **Salzsäure,** von der in der Tecknik nur etwa ei Vierzigstel der theoretisch nötigen Menge gebraucht wird. Wahrscheinlich wirk das zuerst gebildete Ferrochlorid als Überträger, und es erfolgt die Reduktio durch Eisen und Wasser[11]):

---

[1]) Lellmann und Mayer, B. 25, 3584 (1892).
[2]) Kekulé, Chem. d. Benzolderivate Seite 147; Anschütz und Heusler, B. 1· 2161 (1886). [3]) Beilstein und Kuhlberg, A. 156, 81 (1870).
[4]) Jannasch, A. 176, 55 (1875). [5]) Gabriel und Stelzner, B. 29, 306 (1896).
[6]) Stoermer und Franke, B. 31, 754 (1898). [7]) Kock, B. 20, 1567 (1887).
[8]) Bamberger, B. 35, 3697 (1902). [9]) Pinnow, J. pr. 63, 352 (1901).
[10]) Béchamp, A. 92, 402 (1854). [11]) Wohl, B. 27, 1817 (1894).

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O,$$
$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2Fe(OH)_3.$$

Die Methode dürfte auch für das Laboratorium vielfach zu empfehlen ein, da die Nebenbildung gechlorter Basen ausbleibt. Essigsäure speziell eignet ch besonders zur Reduktion nitrierter Acetanilide, wobei ziemlich glatt *Amidonilide* entstehen, während Salzsäure die Acetylgruppe abspaltet[1]).

Auch partielle Reduktionen sind hier ausführbar. Nach den Angaben er Anilinölfabrik von Wülfing gewinnt man *m-Nitroanilin* aus m-Dinitroenzol, indem man möglichst überschüssige Säure vermeidet, wodurch erreicht ird, daß nur wenig Nitroanilin gelöst und so weiter reduziert werden kann. uch die Menge des Wassers wird möglichst gering genommen, um einer Lösung er entstehenden Base vorzubeugen.

Reduktion von Dinitrobenzol zu Nitranilin mittels Eisen und Säure. 84 kg initrobenzol werden mit 3 kg Salzsäure von 30% (oder auch 30%iger Essigsäure oder 5%iger Schwefelsäure) und 10 l Wasser bei 100° mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt. leichzeit mit dem Eisen fließen, genau dessen Zugabe entsprechend, 40 l Wasser zu. chließlich rührt man noch 1/2 Stunde und neutralisiert mit Natronlauge. Dem Reaktionsodukt entzieht man die geringe Menge Phenylendiamin (weniger als 1% des Dinitrokörpers) ırch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und das *Nitranilin* durch irgendeinen Kohlenasserstoff, wie Benzol usw., aus dem es leicht beim Erkalten auskristallisiert[2]).

Überschüssiges Eisen und Salzsäure bilden natürlich *Phenylendiamin*, das enso wie *Toluylendiamin* auch technisch so dargestellt wird.

4. Eisen (Eisensalze) und Alkalien, Zinkstaub und Alkali.

Um mit Hilfe von **Eisen und Alkalien** Amine aus Nitroverbindungen darıstellen, kommt es ganz auf die Menge des Eisens und Alkalis an, da alle beebigen Reduktionsstufen erhalten werden können (vgl. Red. Gr. XIX und XX). as Verfahren erscheint billiger als das mit Hilfe von Zink, besonders da das Eisen s zur Bildung der höheren Oxydationsstufe ausgenutzt werden kann (wie bei inn). Zweckmäßig wendet man einen genügend hoch siedenden Kohlenwasseroff als Lösungsmittel an, aus dem dann das Reduktionsprodukt nach dem Abestillieren desselben gewonnen wird. Man löst z. B. 100 Teile p-Nitroacetilid in 500 Volumina des Kohlenwasserstoffs und erhitzt mit 250 Teilen Eisen ıd 200 Teilen Natronlauge (50 Bé.) auf 130°. Aus der abgehobenen Lösung es Lösungsmittels kristallisiert beim Erkalten fast alles *p-Phenylendiamin* aus[3]).

Zinkstaub und Alkali wird besonders verwandt zur Reduktion von itroaminoverbindungen des Benzols und Naphtalins in alkoholischer Lösung. an erhält z. B. aus o-Nitranilin fast quantitativ *o-Phenylendiamin*[4]).

*Handelt es sich um eine **Wertbestimmung des Zinkstaubs**, d. h. eine Erittelung des wirklichen Metallgehalts, so muß diese durch Messung des mit Hilfe von alzsäure und Platinchlorid entwickelten Wasserstoffs vorgenommen werden. Diese ethode ist die zuverlässigste*[5]).

Um empfindliche Nitroverbindungen, die durch stärkere Reduktionsmittel nderweitige Veränderungen erleiden können, oder alkalilösliche Nitroverbindungen

---

[1]) Nietzki, B. 17, 343 (1884). [2]) D.R.P. 67018 (1892).
[3]) Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496 (1903).
[4]) Hinsberg und König, B. 28, 2947 (1895).
[5]) de Koninck und Grandry, C. 1902, II 1434; 1903, II 521; Wohl, B. 37, 1 (1904).

zu reduzieren, bedient man sich vorteilhaft des glatten Verfahrens von Claisen und Shadwell, das von Claisen und Thompson verbessert wurde[1]. Es beruht auf der Verwendung von **Ferrosulfat und Alkali** bz. **Barythydrat**, und wird folgendermaßen ausgeführt:

Man löst z. B. Nitrobenzoylameisensäure in Barythydratlösung, fügt zu der warmen Lösung die berechnete Menge Ferrosulfat in Lösung und dann Barytwasser bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Eisenniederschlag braunrot geworden. Dann filtriert man ab, fällt mit Kohlensäure das übrige Barium und dampft ein. Aus der eingeengten Lösung fällt man dann sehr vorsichtig durch Salzsäure die *Amidosäure* (oder bei der o-Verbindung das *Isatin*), die durch überschüssige Mineralsäure sehr leicht wieder gelöst wird. Bei schwächeren Säuren verwendet man Essigsäure.

Die erhaltenen Bariumsalze können sehr zweckmäßig auch durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure zerlegt werden, wonach bei weiterem Einengen die Amidosäure auskristallisiert. So erhält man z. B. die *Chloramidobenzolsulfosäure* $C_6H_3 \cdot \overset{(3)}{Cl} \cdot \overset{(1)}{NH_2} \cdot \overset{(2)}{SO_3H}$ [2]).

An Stelle der Natronlauge oder des Barythydrats kann mit geringer Modifikation auch **Ammoniak** verwandt werden. So läßt sich z. B. o-Nitrozimtsäure (1 Teil) in überschüssigem Ammoniak gelöst durch überschüssiges Ferrosulfat (9 Teile) in siedend heißer Lösung leicht zur o-Amidozimtsäure reduzieren, die nach dem Abfiltrieren des Eisenniederschlages durch Salzsäure gefällt wird[3])

$$R \cdot NO_2 + \underset{(912)}{6\,FeSO_4} + \underset{(204)}{12\,NH_3} + \underset{(288)}{16\,H_2O} = R \cdot NH_2 + \underset{(642)}{6\,Fe(OH)_3} + \underset{(792)}{6\,(NH_4)_2SO_4}$$
$$(912\,FeSO_4 = 1668\,FeSO_4 \cdot 7\,H_2O).$$

o-Nitrozimtsäureester geht auch durch alkoholisches Schwefelammonium sehr gut in die Aminoverbindung bzw. *Carbostyril* über[4]). Bei den Nitrooxyzimtsäuren kann Zinn und Salzsäure verwandt werden[5]).

Sehr veränderliche Nitrosäuren, die durch fixe Alkalien in andere Produkte umgewandelt werden, lassen sich mit gutem Erfolge durch Ammoniak und Ferrosulfat auch in der Kälte reduzieren, so die o-Nitrophenylpropiolsäure. Man löst sie (1 Teil) in überschüssigem Ammoniak und fügt nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Teilen Ferrosulfat hinzu, wobei die Lösung ammoniakalisch bleiben muß. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß der rotbraune Niederschlag schwarzbraun aussieht. Dann saugt man scharf ab und fällt die Amidosäure durch Salzsäure[6]).

Auch Nitroaldehyde sind auf diesem Wege zu den sehr empfindlichen *Aminoaldehyden* reduzierbar. Für den o-Nitrobenzaldehyd ist die ältere Methode von Friedländer[7]) durch Bamberger und Demuth[8]) verbessert worden.

Die Verbesserung besteht darin, daß man den reinen o-Nitrobenzaldehyd (8 g mit 140 g Ferrosulfat in 240 Teilen Wasser und danach portionsweise allmählich mit 55 ccm konzentriertem Ammoniak behandelt und den Kolben dabei in 90° warmes Wasser taucht, bis der Inhalt immer wieder gelb wird. Nach beendeter Reduktion wird der *o-Aminoaldehyd* sofort im Dampfstrom abdestilliert, wobei er kristallinisch übergeht. Die in Wasser gelösten Anteile werden durch Äther ausgezogen. (Ausbeute 75% der Theorie.

[1]) Claisen und Shadwell, B. 12, 353 (1879); 12, 1946 (1879).
[2]) P. Fischer, B. 24, 3193 (1891). [3]) Gabriel, B. 15, 2294 (1882).
[4]) Friedländer und Ostermaier, B. 14, 1916 (1881).
[5]) Luff, B. 22, 291 (1889). [6]) Baeyer und Bloem, B. 15, 2147 (1882).
[7]) Friedländer, B. 15, 2572 (1882); 17, 456 (1884).
[8]) Bamberger und Demuth, B. 34, 1330 (1901).

Den *m-Aminobenzaldehyd* kann man so nicht erhalten. Die Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds gelingt nur, wenn man seine Bisulfitverbindung mit Ferrosulfat und Alkali oder Eisen bzw. Zink und Mineralsäure behandelt, noch besser mit Ferrosulfat und Schlemmkreide. Er ist aber in reinem Zustande nicht isoliert, sondern sofort weiter auf m-Oxybenzaldehyd verarbeitet worden[1]). Dagegen ist nach der letzten Methode Nitroaminobenzaldehyd gewonnen worden, der aber besser mit Hilfe von Titantrichlorid dargestellt wird. (S. diese Gruppe, 10 [S. 217].)

5. Reduktion durch Elektrolyse.

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung führt gewöhnlich zu *Aminophenolen* (vgl. Red. Gr. XVIII, 3), sie kann unter bestimmten Bedingungen auch zu primären Aminen führen, ohne daß erstere entstehen, nämlich dann, wenn unter Anwendung von indifferenten Kathoden, wie Platin, Blei, Kohle, dem Kathodenelektrolyten eine geringe Menge eines anderen Metalles oder Metallsalzes, wie besonders **Zinn** oder **Kupfer,** hinzugefügt wird. Es ist eine hohe Stromdichte erforderlich; sowie regelmäßige Wasserstoffentwicklung beginnt, ist der Nitrokörper zum Amin reduziert. Man verwendet z. B. Nickeldrahtnetz als Kathode, gibt in den Anodenraum 30%ige Schwefelsäure, in den Kathodenraum unter Kühlung 12 Teile Nitrobenzol, 75 Volumina rauchende Salzsäure, 50 Volumina Wasser und 2 Teile Zinnchlorür. Stromdichte 1000 Ampère pro Quadratmeter, 8,5 Volt Spannung. Ist das Nitrobenzol verbraucht, so wird neues hinzugegeben. Beim Abkühlen kristallisiert *salzsaures Anilin* aus. Ebenso kann man Dinitrobenzol zu *Phenylendiamin*, Phenylnitromethan zu *Benzylamin* usw. reduzieren. Auch metallisches Kupfer, Kupfer- oder Eisensalze empfehlen sich bei Verwendung z. B. einer Platinelektrode[2]).

Auch bei Verwendung von **Zinkkathoden** oder Zusatz von **Chlorzink** läßt sich leicht *Anilin* erhalten, wobei aber *p-Aminophenol*, *p-Chloranilin* und *Benzidin* in kleiner Menge daneben entstehen[3]).

6. Fein verteilte Metalle als Katalysatoren.

(Vgl. d. Abschnitt über Katalyse.)

Leitet man Dämpfe von Nitroverbindungen, mit Wasserstoff gemischt, über eine auf 320—350° erhitzte Schicht reduzierten **Kupfers,** so tritt glatte Reduktion zu *Anilinen* ein bei einem Verlust von 2% durch Bildung von *Azobenzol* usw. Ist die Menge des Wasserstoffs unzureichend, so bildet sich *Azobenzol*. Auch höhere Nitrokohlenwasserstoffe lassen sich ebensogut reduzieren. Fein verteiltes **Nickel** wirkt zu energisch, bei 200° entsteht zwar aus Nitrobenzol *Anilin*, daneben aber *Hexahydroanilin*, bei 250° tritt bereits Zerfall in Benzol und Ammoniak ein. An Stelle von Wasserstoff kann das technisch billigere Wassergas genommen werden:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,CO + H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,CO_2.$$

Die aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe geben bei 180—200° gut die Amine der Fettreihe[4]).

[1]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 62950 (1890); 66241 (1892).

[2]) Böhringer & Söhne, D.R.P. 116942 (1900), 117007 (1901).

[3]) Elbs und Silbermann, Z. El. Ch. 7, 589 (1901); Chilesotti, Z. El. Ch. 7, 768 (1901).

[4]) Sabatier und Senderens, C. r. 133, 321 (1901).

7. Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$.

Nitrobenzol wird nur schwer in alkoholischer Lösung durch eine wäßrige Lösung von Hydrosulfit reduziert, dagegen eignet sich dies Reduktionsmittel vortrefflich zur Gewinnung reiner *Aminophenole.* o- und p-Nitrophenol werden in alkalischer Lösung beim Erhitzen mit neutralem Hydrosulfit glatt reduziert, wobei beim Abkühlen aus der nun natriumbisulfithaltigen Flüssigkeit die *Aminophenole* rein weiß auskristallisieren. Das Verfahren ist besonders für kleinere Mengen sehr zu empfehlen. Nitroso-β-naphtol gibt ebenso *α-Amino-β-naphtol*, das aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure ausgefällt wird [1]). Wie das Hydrosulfit wirkt auch ein Gemisch von Natriumformiat und Natriumbisulfit [2]).

8. Natriumamalgam.

Natriumamalgam ist bisher nur sehr selten zur Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen herangezogen worden, doch gelingt damit z. B. die Reduktion der Nitrophenylarsinsäure zur Aminophenylarsinsäure, bei der andere Reduktionsmittel versagen. (Vgl. Red. Gr. XXIV, 4.)

9. Phenylhydrazin und Hydrazin.

Nitro- und Nitrosoverbindungen werden durch Phenylhydrazin leicht und glatt, oft quantitativ zu Aminen reduziert, wobei das Reduktionsmittel selbst in Benzol übergeht:

$$\underset{(123)}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{(324)}{3\,C_6H_5 \cdot N_2H_3} = \underset{(93)}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{(234)}{3\,C_6H_6} + \underset{(36)}{2\,H_2O} + \underset{(84)}{6\,N}.$$

Bei einigen Substanzen, wo die Reduktion schwieriger erfolgt, muß in geschlossenen Gefäßen auf 200° erhitzt werden. Zwischenprodukte lassen sich, auch bei Verwendung von weniger als drei Molekülen, nicht erhalten. m-Dinitrobenzol gibt mit 3 Mol. Phenylhydrazin nur *m-Nitranilin*, kein Diamin.

Nitrosodimethylanilin liefert *Dimethyl-p-phenylendiamin* neben Azo-, Azoxy- und anderen Verbindungen, je nachdem in saurer oder neutraler Lösung gearbeitet wird [3]).

Auch Hydrazin reduziert Nitrokörper. Nitrobenzol, o- und p-Nitrophenol, β-Nitrophtalsäure usw. werden zu den entsprechenden Aminen reduziert, während p- und m-Nitrobenzoësäure nicht verändert werden. Dinitroverbindungen werden durch alkoholisches Hydrazin bequem in Nitroaminoverbindungen übergeführt, z. B. die 3,5- und 2,4-Dinitrobenzoësäure, doch erhält man so keine Diamine. Bei Chlor- oder Bromdinitroverbindungen wird nur das Halogen durch den Hydrazinrest ersetzt [4]).

10. Titansulfat und Titantrichlorid.

Das neuerdings in den Handel kommende violette Titantrichlorid oder Sesquisulfatnatriumdoppelsalz ist als Reduktionsmittel dem Zinnchlorid weit überlegen und kann für viele Zwecke in der organischen Chemie benutzt werden. Durch Einengen im Vakuum kann ersteres leicht konzentriert werden und erstarrt dann zu violetten Kristallen.

---

[1]) Grandmougin, J. pr. 76, 135 (1907).
[2]) Kapf, D.R.P. 175582 (1906); vgl. Red. Gr. CO → CHOH Red. Gr. VI, 8.
[3]) Walther, J. pr. 53, 442 ff. (1896).
[4]) Curtius, J. pr. 76, 238, 281 (1907).

Eine für viele Zwecke genügende, unreine Lösung kann man erhalten durch Auflösen des aus dem käuflichen Titansulfat gefällten Hydrats in konzentrierter Salzsäure und Reduktion mit Zinkstaub. Das so erhaltene Trichlorid wirkt nach

$$TiCl_3\,(154{,}5) + HCl\,(36{,}5) = TiCl_4 + H.$$

Mittels des durch Natronlauge ausgefällten Hydrats $Ti(OH)_3$, *das nach* $Ti(OH)_3 + H_2O = Ti(OH)_4 + H$ *Wasser zersetzt, lassen sich leicht in neutraler Lösung Reduktionen ausführen.*

Das in Alkohol leicht lösliche Trichlorid reduziert Nitrogruppen sehr leicht und kann auch zur partiellen Reduktion gut verwandt werden.. So läßt sich mit der berechneten Menge des Chlorids in alkoholischer Lösung leicht m-Dinitrobenzol zu *m-Nitranilin* reduzieren. Das Sesquisulfatdoppelsalz ist in Alkohol nicht löslich und daher für Reduktionszwecke in der organischen Chemie weniger zu brauchen [1]). o-p-Dinitrobenzaldehyd wird durch eine stark salzsaure Titantrichloridlösung leicht zum *o-Amino-p-Nitrobenzaldehyd* reduziert [2]).

CHO / NO_2 / NO_2 ⟶ CHO / NO_2 / NH_2

Ferner werden Nitro- oder Nitrosoverbindungen durch Titansalze im elektrolytischen Bade glatt reduziert, wobei das Titansalz nur als Wasserstoffüberträger wirkt. Die Reduktion ist ohne Diaphragma durchführbar.

Man löst z. B. 100 g Nitrosodimethylanilin in 11%iger Schwefelsäure, die 2% Titanosulfat enthält, unter Verwendung z. B. einer Nickelkathode. Stromstärke 18—22 Ampère pro 1 qdm. Die Stromausnutzung ist quantitativ, die Ausbeute sehr gut [3]).

11. Phosphor und Wasser oder Säure.

Daß auch roter Phosphor und Wasser oder Säure auf Nitrokörper reduzierend wirkt, ist erst neuerdings bekannt geworden, und zwar ist die Reduktionswirkung offenbar auf die Entstehung von Phosphorwasserstoff zurückzuführen:

$$3\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 4\,PH_3 = 3\,C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,H_3PO_3 + 2\,P.$$

Erhitzt man 25 g Nitrobenzol mit 25 g rotem Phosphor und 100 g Wasser in Druckflaschen 35 Stunden auf 100°, so erhält man 86% *Anilin*. Bei höherer Temperatur findet dann bald Reduktion bis zu Ammoniak statt [4]).

Bei Gegenwart von Alkali wird am Rückflußkühler nur wenig Anilin gebildet, im Rohr dagegen *Azoxy-*, *Azo-* und *Hydrazobenzol* [5]). Roter Phosphor und rauchende Salzsäure geben im Rohr reichliche Mengen von *Anilin* neben *p-Chloranilin* [6]).

12. Reduktion aliphatischer Nitrokörper.

Die Nitrokörper der Fettreihe werden zu Aminen glatt nur durch **Eisenfeile und Essigsäure** reduziert. Nitroäthan gibt so *Aethylamin* [7]). Mit **Zinnchlorür und Salzsäure** erhält man neben *Aminen* auch *β-Alkylhydroxylamine* (vgl. Red. Gr. XVIII, 1). Bei Verwendung überschüssigen Zinnchlorürs und rauchender Salzsäure bilden sich Oxime bzw. Ketone (vgl. Red. Gr. XVIII, 1).

[1]) Knecht, B. 36, 168 (1903). [2]) Sachs und Sichel, B. 37, 1862 (1904).
[3]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 168273 (1906).
[4]) Weyl, B. 39. 4340 (1906). [5]) Weyl, B. 40, 970 (1907).
[6]) Weyl, B. 40, 3608 (1907). [7]) V. Meyer, A. 171, 25 (1874).

Ein Gemisch von Amin und Oxim erhält man aus den Dinitrokörpern, wie z. B. $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot (NO_2)_2$ bei der Reduktion mit **Zinkstaub und Eisessig**[1]).

$$(C_6H_5)_2 : C : (NO_2)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C : NOH + (C_6H_5)_2\,CH \cdot NH_2.$$

Über weitere Reduktionsprodukte aliphatischer Nitrokörper vgl. Red. Gr. XVIII und XIX.

Eine konzentrierte **Natriumhydrosulfit**lösung reduziert Nitrokörper der Fettreihe in der Siedehitze zu Aminen[2]).

13. Reduktion von Nitrosaminen und Nitraminen zu Hydrazinen und Rückbildung von Aminen aus Nitrosaminen.

Die Reduktion von Nitrosodialkylaminen bzw. Nitrosoalkylanilinen zu entsprechenden Hydrazinen gelingt gut nur mit Hilfe von **Zinkstaub und Essigsäure.**

Reduktion eines Nitrosamins zum Hydrazin. 30 g des Nitrosamins, z. B. Nitrosodiäthylamin, werden in 300 Teilen Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g 50%iger Essigsäure versetzt. Die Temperatur hält man anfangs bei 20—30°, zuletzt bei 40—50°. Man klärt mit Salzsäure, koliert heiß, übersättigt mit Natronlauge und destilliert. Das Destillat neutralisiert man mit Salzsäure, dampft ein und entfernt das Chlorammonium durch Kristallisation aus Alkohol. Die Basen, zurückgebildetes Diäthylamin und *Diäthylhydrazin*, trennt man nach Überführung in Harnstoffe (durch Kaliumzyanat), wobei sich der Hydrazinharnstoff schwerer löslich zeigt[3]).

$$(C_2H_5)_2\,N \cdot NO \longrightarrow (C_2H_5)_2\,NH + NH_3,\ (C_2H_5)_2\,N \cdot NH_2.$$

Auch gemischte sekundäre Hydrazine sind so zu erhalten, wenn auch schwerer[4]).

Bei dem Versuch, Dibenzylnitrosamin ebenso zum *Dibenzylhydrazin* zu reduzieren, ließ sich als wesentliches Reduktionsprodukt nur *Benzaldibenzylhydrazon* $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2\,N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ fassen[5]), doch zeigten Curtius und Franzen[6]) bald darauf, daß das *Dibenzylhydrazin* $(C_6H_5\,CH_2)_2\,N \cdot NH_2$ unter bestimmten Modifikationen der Methode doch erhalten werden kann.

Man löst das Dibenzylnitrosamin (10 g) in einem Gemisch von 100 g Alkohol und 50 g 50%iger Essigsäure und läßt dies unter fleißigem Rühren zu einer Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol bei 15—17° zutropfen. Man rührt dann noch eine Stunde und gießt die filtrierte Lösung in 1 l mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, wobei sich kein Benzaldibenzylhydrazon ausscheiden darf, sondern alles in Lösung gehen muß. Dann wird mit Natronlauge bis zur Lösung allen Zinks versetzt, mit Äther ausgezogen und der Äther verdampft. Das gewonnene *Dibenzylhydrazin* läßt sich über die Benzalverbindung reinigen.

Genau nach dem Fischerschen Verfahren lassen sich auch Dialkylnitramine reduzieren, so ist z. B. Methylbutylnitramin zum *Methylbutylhydrazin* reduzierbar[7]).

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle N \cdot NO_2 \longrightarrow \left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle N \cdot NH_2.$$

In ähnlicher Weise werden die Nitrosamine der sekundären aromatischen Amine zu *α-Alkylphenylhydrazinen* reduziert.

---

1) R. Scholl, B. 23, 3492 (1890). 2) Aloy und Rabaut, C. 1905, II 229.
3) E. Fischer, A. 199, 308 (1879).
4) Stoermer und Frhr. v. Lepel, B. 29, 2120 (1896).
5) Busch und Weiß, B. 33, 2701 (1900).
6) Curtius und Franzen, B. 34, 558 (1901).
7) Franchimont und van Erp, R. 14, 317 (1895).

Reduktion eines Nitrosoalkylanilins zum Alkylphenylhydrazin. Man trägt ein Gemisch von 5 Teilen Nitrosamin und 10 Teilen Eisessig portionsweise in ein Gemenge von 35 Teilen Wasser und 20 Teilen Zinkstaub bei 10—20° ein (Eiszusatz). Nach einigen Stunden erhitzt man fast zum Sieden, filtriert heiß und zieht den Rückstand öfter mit verdünnter warmer Salzsäure aus. Dann übersättigt man die Lösung mit Natronlauge, zieht mit Äther aus, versetzt das Basengemisch mit der theoretischen Menge 40%iger Schwefelsäure, kühlt auf 0° ab und gibt das gleiche Volumen absoluten Alkohols zu, wobei das meiste *Methylphenylhydrazinsulfat* ausfällt [1]).

Zweckmäßig benutzt man auch zur Trennung von sekundären Anilinen und Alkylphenylhydrazinen die Löslichkeit der Alkylphenylhydrazinchlorhydrate in Benzol oder Äther, während die salzsauren Salze der sekundären Aniline (und des Phenylhydrazins selbst) darin nicht löslich sind [2]).

Nitrosodialkylharnstoffe sind ebenfalls durch Zinkstaub und Essigsäure, am besten in alkoholischer Lösung, reduzierbar, indem *Hydrazinharnstoffe* entstehen,

$$CO\begin{cases}NH \cdot C_2H_5 \\ N(NO) \cdot C_2H_5\end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases}NH \cdot C_2H_5 \\ N(NH_2) \cdot C_2H_5\end{cases}$$

die zur Darstellung von primären Alkylhydrazinen dienen [3]).

Die Rückbildung von sekundären Aminen aus Nitrosaminen erfolgt leicht bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel als Zinkstaub und Essigsäure. Methylphenylnitrosamin gibt, mit **Zinn und Salzsäure** oder **Eisen und Essigsäure** behandelt, *Methylanilin* [4]). Die gleiche Reduktion läßt sich auch bewirken durch **Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure** [5]).

$$(C_2H_5)_2\,N \cdot NO + HCl = (C_2H_5)_2\,NH + NOCl.$$

Hierbei findet stets sehr glatte Rückbildung des Amins statt, auch bei aromatischen sekundären Anilinen; die Methode ist die gegebene bei Nitronitrosaminen, bei denen die Nitrogruppe intakt bleiben soll, wie z. B. beim Nitronitrosomethylanilin [6]). Bei den nitrierten Nitrosotetrahydrochinolinen kann diese Reaktion auch durch **Erhitzen mit Alkohol,** ev. unter Druck, bewirkt werden [7]):

$$C_9H_5(NO_2)(H_2)(H_2)(H_2)\,N \cdot NO + HOC_2H_5 = C_9H_5(NO_2)(H_2)(H_2)(H_2)\,NH + NOOC_2H_5$$

Weniger gut, abgesehen von einigen Fällen, gelingt die Reduktion durch **Erhitzen mit Anilin,** am besten in konzentrierter Eisessiglösung [8]).

14. NHOH ⟶ NH_2.

Aromatische Hydroxylamine lassen sich leicht durch überschüssiges **Aluminiumamalgam,** besonders bei höherer Temperatur zu *Anilinen* reduzieren [9]); doch hat diese Methode für die aromatische Reihe keine Bedeutung, viel mehr indessen für fette oder alizyklische Hydroxylamine, die im Gegensatz zu den

---

[1]) E. Fischer, A. 236, 198 (1886). [2]) Philips, B. 20, 2485 (1887).
[3]) E. Fischer, A. 199, 287 (1879). [4]) Nölting u. Boasson, B. 10, 795 (1877).
[5]) Geuther, A. 128. 151 (1863). [6]) Stoermer, B. 31, 2527 (1898).
[7]) Stoermer und Dragendorff, B. 31, 2538 (1898).
[8]) Henriques, B. 17, 2671 (1884). [9]) Hans Wislicenus, B. 29, 495 (1896).

aromatischen häufig durch Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Verbindungen entstehen.

Diacetonhydroxylamin $(CH_3)_2 : C(NHOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ läßt sich durch $2\frac{1}{2}$ %iges **Natriumamalgam** (sechsfache Menge) in schwach saurer Lösung unter gleichzeitiger Reduktion der Karbonylgruppe zum *Diacetonalkamin* $(CH_3)_2 : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ reduzieren [1]. Unter andern Umständen läßt sich aber auch die Ketogruppe in dem Oxyaminoketon erhalten. Behandelt man z. B. Triacetondihydroxylamin mit der 20 fachen Menge rauchender **Salzsäure und** der sechsfachen Menge **Zinkstaub** unter guter Kühlung und filtriert dann, so scheidet nach dem Verdünnen mit Wasser Kaliumkarbonat *Triacetondiamin* ab, das durch Äther aufgenommen wird [2].

$$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NHOH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NHOH}{C} : (CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,\underset{\displaystyle NH_2}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{C} : (CH_3)_2$$

Auch beim Behandeln mit **Jodwasserstoffsäure** läßt sich die Reduktion eines Oxyaminoketons unter Erhaltung der Ketogruppe ausführen. Pulegonhydroxylamin liefert so *Pulegonamin* [3]:

```
      H   CH3                          H   CH3
        \ /                              \ /
    H2/   \H2                        H2/   \H2
    H2|    |:O       ——————→         H2|    |:O
       \  /                             \  /
      H   C—NHOH                       H   C—NH2
           \                              /  \
       CH3  CH3                        CH3  CH3
```

Oxyaminoxime sind durch die acht- bis zehnfache Menge **Natrium und absoluten Alkohol** zu *Diaminen* reduzierbar. So geht das Oxyaminoxim des 1-Methyl-3-isopropylzyklohexenons in das *1,3-Diamino-m-menthan* über [4]:

```
                CH3 NHOH                          CH3 NH2
                  \ /                               \ /
               H2/   \H2                         H2/   \H2
(CH3)2CH · H|       |:NOH   ——————→  (CH3)2CH · H|       |H · NH2
               \   /                             \   /
                H2                                H2
```

Hydroxylaminosäuren gehen beim Kochen mit überschüssigem freiem **Hydroxylamin** in alkoholischer Lösung vollständig in die entsprechenden Aminosäuren über, so z. B. die Oxyaminohydrozimtsäure in *Aminohydrozimtsäure*:

$$C_6H_5 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Ebenso die Homologen und Substitutionsprodukte [5].

Erwähnt sei noch, daß das den Phenylhydroxylaminen in gewissem Sinne entsprechende Dimethylanilinoxyd $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$ in salzsaurer Lösung durch überschüssige **Zinn**granalien nach zwei Stunden quantitativ zu Dimethylanilin reduziert wird [6].

---

[1] Harries und Jablonski, B. 31, 1378 (1898).

[2] Harries und Lehmann, B. 30, 2726 (1897).

[3] Beckmann und Pleißner, A. 262, 6 (1891); Harries und Roeder, B. 31, 1809 (1898).

[4] Harries und Antoni, A. 328, 116 (1903).

[5] Posner, B. 38, 2320 (1905); Posner und Oppermann, B. 39, 3711 (1906).

[6] Bamberger und Tschirner, B. 32, 351 (1899).

XVIII. $NO_2 (NO_2H) \longrightarrow NHOH (NOH)$; $NO_2 \longrightarrow NO$.

1. Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen.
2. Reduktion aromatischer Nitrokörper. (S. 223.)
3. Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper und Umlagerung der entstandenen Hydroxylamine zu Aminophenolen und Chloranilinen. (S. 226.)
4. Nitroverbindungen → Nitrosoverbindungen. (S. 227.)

1. Reduktion aliphatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen und Oximen.

Reduziert man aliphatische Nitroverbindungen mit reinem **Zinnchlorür und Salzsäure,** so erhält man neben dem *Amin* auch das zugehörige *Hydroxylamin,* das sich durch seine starke Reduktionskraft verrät. Nitromethan liefert so neben Methylamin *Methylhydroxylamin* [1] $CH_3 \cdot NHOH$. Reduziert man dagegen wie in der aromatischen Reihe (vgl. 2.) mit **Zinkstaub und Wasser** in der Wärme, so bildet sich aus Nitromethan lediglich *Methylhydroxylamin* und kein Amin. Man filtriert und dampft mit Salzsäure ein, wonach das salzsaure Salz rein kristallisiert [2].

Auch die **elektrolytische Reduktion** in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure **mittels Nickelkathode** führt bei 15—20° ebenfalls zu Hydroxylaminen, bei höherer Temperatur zu Aminen [3].

Die Umwandlung aliphatischer Nitrokörper geschieht auch sehr leicht durch neutrale Reduktionsmittel, wie **Aluminiumamalgam** oder, was die gleiche Wirkung hat, **Natriumamalgam unter Zusatz von Aluminiumsulfat,** unter Umständen auch durch **Zinkstaub und Eisessig** (oder Oxalsäure). So geht Nitroisobutylglyzerin (als Triacetylderivat) vollständig in *Hydroxylaminotriacetylisobutylglyzerin* über:

$$C(NO_2)(CH_2O \cdot COCH_3)_3 \longrightarrow C(NHOH)(CH_2O\ COCH_3)_3.$$

Das Nitrooktan der Formel $(CH_3)_2 : C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ liefert mit Aluminiumamalgam *Oxyaminooktan.*

Um Nitroisobutylglykol in Hydroxylaminoisobutylglykol überzuführen:

$$C(NO_2)(CH_3)(CH_2OH)_2 \longrightarrow NHOH \cdot C(CH_3)(CH_2OH)_2,$$

löst man es (10 g) in 300 g Wasser, fügt 34,4 g kristallisiertes Aluminiumsulfat hinzu und versetzt allmählich unter Umschütteln mit 285 g 2,5%igem Natriumamalgam. Dann gießt man vom Quecksilber ab, filtriert vom Aluminiumschlamm und engt im Vakuum ein, wonach das allmählich erstarrende Hydroxylaminderivat hinterbleibt [4].

Reduziert man Mononitrokörper, welche die Nitrogruppe nicht an einem tertiären Kohlenstoffatom enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Zinnchlorür (ein Drittel bis die Hälfte mehr, als die Theorie $SnCl_2$ (190) + 2 HCl (73) = $SnCl_4 + H_2$, 190 $SnCl_2$ = 226 $SnCl_2 . 2 H_2O$ verlangt) und rauchender Salzsäure, indem man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der Nitroverbindung eintropfen läßt, so erhält man nach der Neutralisation mit Soda und Destillieren im Dampfstrom *Oxime,* oder wenn man die saure Lösung direkt mit Wasserdämpfen destilliert, *Aldehyde* oder *Ketone:*

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C:NOOK \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C:NOH \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! CO + NH_2OH$$

---

[1]) V. Meyer und Hoffmann, B. 24, 3531 (1891).
[2]) Bamberger, B. 27, 1350 (1894). [3]) Pierron, Bl. [3], 21, 780 (1899).
[4]) Piloty und Ruff, B. 30, 1658, 2058 (1897); 31, 457 (1898).

So gibt Nitrohexamethylen 80% *Zyklohexanon*, Phenylnitromethan *Benzaldehyd* bz. *Benzaldoxim*[1]).

Auch durch andere Reduktionsmittel lassen sich Nitro- bzw. Isonitroverbindungen zu Oximen reduzieren. Phenylisonitromethan wird durch anhaltende Behandlung der alkalischen Lösung mit **Natriumamalgam** oder **Zinkstaub** in *Benzaldoxim* übergeführt. Man säuert an, extrahiert mit Äther und fällt aus der scharf getrockneten Lösung durch Salzsäuregas Benzaldoximchlorhydrat[2]). Ebenso wird das aromatisch-aliphatische Dinitromesitylen $C_6H_2(CH_3)_2(\cdot NO_2)\cdot CH_2NO_2$ in Alkohol gelöst bei -10^0 durch 4%iges Natriumamalgam zum *Dimethyl-o-aminobenzaldoxim* $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)\cdot CH:NOH$ reduziert, das aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausfällt[3]).

Ähnlich gehen die Nitroaldehydrazone in *Arylhydrazoaldoxime* über. Nitroformaldehydrazon liefert in mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol durch trocknes **Schwefelwasserstoffgas** bei 30—40^0 leicht *Phenylhydrazoformaldoxim*[4]):

$$Alk\cdot C\begin{matrix} NO_2 \\ N\cdot NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow Alk\cdot C\begin{matrix} NOOH \\ N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 4H = Alk\cdot C\begin{matrix} NOH \\ NH\cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Ähnlich wie Phenylisonitromethan wird Phenylisonitroacetonitril durch überschüssige Natronlauge und das Doppelte der berechneten Menge Zinkstaub mit 70% Ausbeute zum *Isonitrosobenzylzyanid* reduziert[5]):

$$C_6H_5\cdot C(:NOOH)\cdot CN \rightarrow C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CN.$$

Eine interessante Reaktion, mit deren Hilfe es möglich ist, aus Ketonen oder Aldehyden um ein Kohlenstoffatom reichere Aldehyde aufzubauen, gehört ebenfalls hierher und beruht auf der Reduktion ungesättigter Nitrokörper zu Oximen. Man behandelt die durch Kondensation von Ketonen oder Aldehyden mit Nitromethan entstehenden Produkte mit **Aluminiumamalgam** oder mit **Zinkstaub und Essigsäure** und erhält in sehr guter Ausbeute Oxime. Die Reaktion verläuft offenbar nach folgendem Schema:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot NO_2 \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH:NOOH \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH:NOH$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NO_2 \rightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:NOH,$$

Man erhält also aus Nitroisobutylen *Isobutyraldoxim*, aus Nitrohexylen *Isobutylacetaldoxim*. Nitrostyrol liefert ebenso das Oxim des Phenylacetaldehyds[6]).

Die Dinitrokörper, welche zwei Nitrogruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten, liefern bei der Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln *Oxime* oder deren Spaltungsstücke (*Aldehyde*, *Ketone*) neben primären *Monaminen*. Dinitropropan $CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$ liefert mit **Zinn und** verdünnter **Salzsäure** *Aceton* und *Hydroxylamin*[7]), Diphenyldinitromethan $(C_6H_5)_2:C:(NO_2)_2$ mit **Zinkstaub und Eisessig** *Benzophenonoxim* neben *Benzhydrylamin*[8]). Das

---

[1]) Konowalow, C. 1899, I 597.
[2]) Hantzsch und Schultze, B. 29, 2252 (1896).
[3]) Bamberger und Weiler, J. pr. 58, 333 (1898).
[4]) Bamberger und Frei, B. 35, 1085 (1902).
[5]) W. Wislicenus und Endres, B. 35, 1759 (1902).
[6]) Bouveault und Wahl, C. r. 134, 1145, 1226 (1902).
[7]) V. Meyer u. Locher, B. 8, 215 (1875). [8]) Scholl, B. 23, 3492 (1890).

Dinitropropan der Formel $C_2H_5 \cdot CH(NO_2)_2$ wird durch **Aluminiumamalgam** unter Kühlung zu *Propylamin* neben *Propionaldehyd* reduziert, Dinitrononan $C_8H_{17} \cdot CH(NO_2)_2$ zu *Nonylamin* $C_8H_{17} \cdot CH_2NH_2$ neben *Nonaldoxim* $C_8H_{17} \cdot CH : NOH$, Phenyldinitromethan zu *Benzylamin* und Ammoniak, mit Zinn und Salzsäure dagegen entsteht noch *Benzaldehyd* [1]).

Die Pseudonitrole liefern ebenso mit alkalischen oder neutralen Reduktionsmitteln *Ketoxime*, Propylpseudonitrol wird unter der Einwirkung von **alkalischem Hydroxylamin** oder **Kaliumsulfhydrat** in *Acetoxim* umgewandelt [2]):

$$(CH_3)_2C\begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix} NHOH \\ NHOH \end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2 \cdot C : NOH + NH_2OH$$

Ebenso durch Aluminiumamalgam [3]).

Nitrolsäuren geben bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure glatt *Fettsäuren* neben *Hydroxylamin* [4]); bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen *Azaurolsäuren* [5]); vgl. Red. Gr. XIX.

2. Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Die Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Hydroxylaminen erfolgt in neutraler oder alkalischer Lösung. Nitrobenzol mit **Zinkstaub und Wasser** gekocht, liefert ein Filtrat, aus dem durch Ausschütteln mit Äther leicht *Phenylhydroxylamin* gewonnen werden kann. Die langsam verlaufende Reaktion wird sehr beschleunigt durch Zusatz von **Chlorkalzium oder Chlormagnesium** [6]). Von den neutralen Chloriden hat sich besonders **Chlorammonium** als sehr zweckmäßig erwiesen.

Darstellung von Phenylhydroxylamin mittels Zinkstaub und Chlorammonium. 60 g Nitrobenzol, in 1,5 l Wasser suspendiert, werden mit 30 g Chlorammonium und unter Turbinieren dann mit 80 g Zinkstaub in 3/4 Stunden versetzt. Die Temperatur darf dabei am besten nicht über 17° steigen. Nach einer Stunde wird abgenutscht und das Filtrat mit 500 g Kochsalz ausgesalzen, wobei das Phenylhydroxylamin sich ausscheidet (54 g). Das Produkt wird aus Benzol umkristallisiert [7]).

Die homologen Hydroxylamine, Tolyl-, Xylyl-, Mesitylhydroxylamine lassen sich ebenso leicht gewinnen [8]).

Mit sehr guter Ausbeute verläuft die Reduktion in ätherischer Lösung durch **Aluminiumamalgam.** (Bereitung, siehe Red. Gr. VI, 7, S. 151.)

Darstellung von Phenylhydroxylamin mittels Aluminiumamalgam. Man löst Nitrobenzol in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers, fügt etwas weniger als das gleiche Gewicht des Nitrobenzols an frisch bereitetem Aluminiumamalgam und ebensoviel Wasser allmählich hinzu unter Kühlung mit Eis. Nach 5—10 Minuten ist alles Nitrobenzol in *Phenylhydroxylamin* umgewandelt. Man saugt ab, verdunstet den Äther und erhält das Oxyamin rein und frei von Nitrobenzol und Anilin [9]).

---

1) Ponzio, J. pr. 65, 198 (1902).
2) Scholl und Landsteiner, B. 29, 87, 90 (1896).
3) Schöfer, B. 34, 1912 (1901). 4) V. Meyer u. Locher, A. 180, 170 (1875).
5) V. Meyer und Constam, A. 214, 328 (1882).
6) Bamberger, B. 27, 1347, 1549 (1894); Wohl, B. 27, 1434 (1894); D.R.P. 84138 (1895). (Zusatz von Neutralsalzen!)
7) E. Fischer, Organ. Präparate, 1905, S. 8.
8) Bamberger, B. 28, 248 (1895); v. Pechmann und Nold, B. 31, 559 (1898); Bamberger und Brady, B. 33, 3626, 3642 (1900); Bamberger und Pyman, B. 36, 2700 (1903) (o-Hydroxylaminobenzoësäureester).
9) Hans Wislicenus, B. 29, 494 (1896).

Auch nach dem gewöhnlichen Verfahren soll die Ausbeute noch besser werden, wenn man das Nitrobenzol in Äther löst, etwas Wasser zusetzt und mit überschüssigem Zinkstaub und einigen Grammen Chlorkalzium drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem filtrierten Äther kristallisiert beim Verdunsten reines Hydroxylamin[1]).

Mit **Zinkamalgam** unter Zusatz von **Aluminiumsulfat** erhielten Bamberger und Knecht[2]) ca. 85% Ausbeute an Phenylhydroxylaminen, ebenso bei den Chlor-Bromderivaten usw.

Ein sehr einfaches und glatt verlaufendes Verfahren für die Gewinnung von *Phenylhydroxylaminen* besteht in der Reduktion der Nitrokörper durch **Schwefelammonium** in der Kälte, während in der Wärme bekanntlich *Anilin* entsteht (Red. Gr. XVII, 1). Der Vorteil besteht darin, daß man den Nitrokörper in alkoholischer Lösung zur Anwendung bringen kann und in der Verwendung größerer Mengen.

Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Schwefelammonium. 20 g Nitrobenzol löst man in 120 ccm absoluten Alkohols, sättigt unter Eiskühlung mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, bis eine starke Ausscheidung von kristallinischem Ammoniumsulfhydrat erfolgt. Man läßt über Nacht in der Kälte stehen, setzt 200 ccm Äther zu, wodurch gelbes Ammoniumpolysulfid ausgefällt wird, filtriert dies ab, wäscht es mit Äther gründlich aus und befreit die alkoholisch-ätherische Lösung des *Phenylhydroxylamins* von den letzten Resten des Schwefelammoniums durch mehrmaliges Waschen mit wenig Wasser. Beim Abdunsten des Lösungsmittels, zuletzt im Vakuum, hinterbleibt farbloses, reines *Phenylhydroxylamin* in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie. Noch einfacher gestaltet sich die Gewinnung des α-Naphtylhydroxylamins. Man löst den Nitrokörper (20 g) in 96%igem Alkohol (500 ccm), sättigt die Lösung bei 0° mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und gießt nach eintägigem Stehen in 1200 ccm kaltes Wasser oder Kochsalzlösung, wobei das *α-Naphtylhydroxylamin* nahezu quantitativ farblos ausfällt[3]).

Zuerst ist diese Reaktion von H. Goldschmidt[4]) beobachtet, der so *m-Hydroxylaminbenzoësäure* dargestellt hat. Einige kompliziertere Hydroxylamine sind durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einer Spur Ammoniak schon vorher erhalten worden. Trinitrobenzol gibt so z. B. *Dinitrophenylhydroxylamin* und ebenso läßt sich Dinitrobenzoësäureester reduzieren[5]).

Auch noch andere Mittel vermögen mit guten Ausbeuten Nitrokörper zu Hydroxylaminen zu reduzieren. So ist mit Erfolg eine **alkalische Stannitlösung** bei Nitroanthrachinonen in Anwendung gebracht worden, die z. B. 1,5-Dinitroanthrachinon leicht in *1,5-Dihydroxylaminanthrachinon* überführt, oder Mononitroanthrachinon in das Monohydroxylaminderivat.

CO NO_2 / NO_2 CO ⟶ CO NHOH / HO · NH CO

Darstellung eines Hydroxylamins mittels Alkalistannit. 20 g fein verteiltes Dinitroanthrachinon werden mit 500 g Wasser angeschlämmt und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von 34° Bé. versetzt, wobei der Nitrokörper mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Man verdünnt mit 1 l Wasser und filtriert in eine Mischung von 1 l konzentrierter Salzsäure und 1 l Wasser, wobei die *Dioxyaminoverbindung* sich als braunroter Niederschlag ausscheidet, die beim weiteren Behandeln mit

---

[1]) C. Goldschmidt, B. 29, 2307 (1896).

[2]) Bamberger und Knecht, B. 29, 864 (1896).

[3]) Willstätter und Kubli, B. 41, 1936 (1908).

[4]) H. Goldschmidt, Z. El. Ch. 9, 725 (1903).

[5]) Cohen und Dakin, Soc. 81, 26 (1902); Cohen und Mc. Candlish, Soc. 87, 1287 (1905).

überschüssigem Zinnoxydulnatron in die Diaminoverbindung übergeht, beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure sich zu Amidooxyanthrachinonen umlagert [1]).

Solche Hydroxylaminanthrachinone entstehen offenbar auch intermediär bei der Einwirkung von **Schwefelsesquioxyd** auf Dinitroanthrachinone in der Kälte, wobei aber durch die zur Anwendung kommende konzentrierte Schwefelsäure sogleich Umlagerung zu Amidooxyanthrachinonen bewirkt wird [2]), entsprechend der unten zu besprechenden Umlagerung von Phenylhydroxylaminen in sauren Medien.

Reduziert man die genannten nitrierten Anthrachinone mit **Phenylhydrazin** in alkoholischer Lösung, so lassen sich die Nitrogruppen partiell zu Hydroxylamingruppen reduzieren.

Man gewinnt so aus 1,5- oder 1,8-Dinitroanthrachinon das entsprechende Nitrohydroxylaminoanthrachinon [3])

$$\text{NO}_2\ \text{CO}\ \text{NO}_2\ (\text{Anthrachinon}) \longrightarrow \text{HO}\cdot\text{NH}\ \text{CO}\ \text{NO}_2\ (\text{Anthrachinon})$$

Sehr gut erfolgt die Hydroxylaminbildung in dieser Gruppe auch zuweilen durch **Traubenzucker und Alkali.**

So kann man aus 1,2-nitroanthrachinonsulfonsaurem Natrium (1 Teil) in 20 Teilen Wasser durch 0,5 Teile Traubenzucker und 2 Teile Natronlauge (1 : 3) bei 40—50° leicht das zugehörige Oxyaminoderivat erhalten, wenn man die intensiv grün gewordene Lösung ansäuert, warm filtriert und das Filtrat mit Kochsalz aussalzt. Man erhält das Natriumsalz der *1,2-Oxyaminoanthrachinonsulfosäure* als rotbraunen Niederschlag [4]).

Gewisse o-Nitroverbindungen liefern auch in saurer Lösung bei der Reduktion Hydroxylamine, die aber oft sogleich weitere Umwandlungen erfahren. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (I) gibt mit **Zinkstaub und Essigsäure** *γ-Ketohydrochinaldin* (IV) [5]).

$$\text{I}\ C_6H_4(NO_2)\text{—CHOH—CH}_2\text{—CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow C_6H_4(NHOH)\text{—CHOH—CH}_2\text{—CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow C_6H_4\langle N\cdot OH,\ C\cdot CH_3,\ CH,\ CHOH\rangle \rightarrow \text{IV}\ C_6H_4\langle NH,\ C\cdot CH_3,\ CH,\ CO\rangle$$

o-Nitrophenylessigsäure liefert mit **Zinkstaub und Schwefelsäure** ein Hydroxylaminderivat, das sich zum *1,2-Dioxindol* anhydrisiert [6]):

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2\cdot COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NHOH\\CH_2\cdot COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}N\cdot OH\\ \quad >CO\\CH_2\end{cases}$$

Ähnlich verhält sich die o-Nitromandelsäure bei der Reduktion durch **Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung** [7]):

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CHOH\cdot COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NHOH\\CHOH\cdot COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}N\cdot OH\\ \quad >CO\\CHOH\end{cases}$$

N-Oxydioxindol

[1]) Gattermann und R. Schmidt, B. 29, 2935 ff. (1896).

[2]) Gattermann und R. Schmidt, B. 29, 2938 (1896); Bayer & Co., D.R.P. 79768, 81694 (1895); 105567 (1899).

[3]) Gattermann und R. Schmidt, B. 29, 2941 (1896).

[4]) Wacker, B. 35, 667 (1902). [5]) Heller, B. 39, 2339 (1906); 41, 2693 (1908).

[6]) Reissert, B. 41, 3925 (1908).

[7]) Kalle & Co., D.R.P. 184693, 184694, 189841, 191855 (1907); Heller, B. 42. 470 (1909).

3. Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen und Umlagerung dieser zu Aminophenolen und Chloranilinen.

Reduziert man Nitrokörper der aromatischen Reihe in saurer Lösung durch den **elektrischen Strom,** so lagert sich das entstehende *Phenylhydroxylamin* alsbald in ein *Aminophenol* um, indem die Hydroxylgruppe die p-Stellung, oder, falls diese besetzt ist, die o-Stellung aufsucht. Das Verfahren ergibt eine bequeme Darstellung für Aminophenole.

Darstellung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol. Man löst z. B. 20 g Nitrobenzol in 150 g konzentrierter Schwefelsäure, gibt die erkaltete Lösung in eine Tonzelle von 4—5 cm Durchmesser und 8—9 cm Höhe, stellt diese in ein etwas weiteres Becherglas und füllt den Raum dazwischen mit 75 %iger Schwefelsäure. In die innere Zelle taucht die Kathode, in die äußere die Anode (beide aus Platin von 3 : 4,5 cm). Man elektrolysiert mit einem Strom von 1,5—3 Ampere und 5—6 Volt 12—15 Stunden, wonach der Zellinhalt zu einem Kristallbrei von schwefelsaurem *p-Aminophenol* erstarrt, der auf Asbest abgezogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird.

Eine große Zahl von Nitroverbindungen sind in dieser Weise in Aminophenole umwandelbar, m-Nitroanilin $NO_2-|\!\!-\!\!-\!\!\overset{NH_2}{|}-$ liefert *o-p-Diaminophenol* $NH_2-\overset{NH_2}{|}\!\!-\!\!-\!\!|-OH$, o-Nitro-p-toluidin $NO_2-\underset{CH_3}{|}\!\!-\!\!-\!\!\overset{NH_2}{|}-$ *Diaminokresol* $NH_2-\underset{CH_3}{|}\!\!-\!\!-\!\!\overset{NH_2}{|}-OH$, das ebenfalls aus dem isomeren p-Nitro-o-toluidin $NO_2-|\!\!-\!\!-\!\!\overset{NH_2}{|}-CH_3$ entsteht, wobei also die Hydroxylgruppe in die o-Stellung wandert. m-Nitrobenzoësäure wird zu *Aminosalizylsäure* reduziert,

$$NO_2-|\!\!-\!\!-\!\!\overset{COOH}{|}- \longrightarrow NH_2-|\!\!-\!\!-\!\!\overset{COOH}{|}-OH$$

1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure zu *1-Amino-4-naphtol-5-sulfosäure* usf. Abnorm verläuft die Reduktion des p-Nitrotoluols [1]. Die Umsetzungen verlaufen oft quantitativ und sind ferner bei Nitroxylolen, Nitrobromderivaten, Nitrodimethylanilin, Nitrochinolinen usw. durchgeführt worden [2].

Für das p-Aminophenol selbst sind die Ausbeuten noch besser, wenn man Nitrobenzol in einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig löst [3].

Daß bei dieser Reaktion tatsächlich Phenylhydroxylamin entsteht, läßt sich zeigen, wenn man Nitrobenzol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium elektrolysiert. Man erhält das Oxyamin in einer Ausbeute von 38 % [4].

Elektrolysiert man statt in schwefelsaurer in salzsaurer Lösung, so findet an Stelle der Aminophenole die Bildung von *Chloranilinen* statt, die ihre Entstehung offenbar einem analogen Prozeß verdanken, und zwar erhält man ein Gemisch von o- und p-Chloranilin.

$$C_6H_5\,NO_2 \rightarrow C_6H_5\,NHOH \rightarrow C_6H_5\cdot NHCl \rightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot NH_2.$$

o- und p-Chloranilin aus Nitrobenzol. Man suspendiert 30 g Nitrobenzol in 150 ccm konzentrierter Salzsäure und bringt das gut durchgeschüttelte Gemisch in einen Tonzylinder, in welchen ein Platinzylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) eingesenkt wird. Der Tonzylinder wird in ein Becherglas, das verdünnte Schwefelsäure 1 : 10 enthält, gesetzt und mit

[1] Gattermann, B. 26, 1847 ff. (1893).
[2] Gattermann, B. 27, 1927 (1894). [3] Elbs, Z. El. Ch. 2, 472 (1896).
[4] Haber und Schmidt, Ph. Ch. 32, 271 (1900).

einer Anode aus Platinblech versehen. Man elektrolysiert nun mit 0,6—1 Ampère und 5—5,5 Volt 36 Stunden, wonach das Nitrobenzol verschwunden ist. Man versetzt die Kathodenflüssigkeit mit Wasser, filtriert klar, dampft ein, zerlegt das Chlorhydrat durch Natronlauge und destilliert im Dampfstrom, wobei ein Gemenge von *p- und o-Chloranilin* (frei von Anilin) übergeht. Die Trennung der Chloraniline wird über die Acetylverbindungen bewirkt[1]).

4. Reduktion von Nitroverbindungen zu Nitrosoverbindungen.

Um Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen überzuführen, bedient man sich der bequemen Zwischenstufe der Hydroxylamine bei der Reduktion, die durch Oxydationsmittel leicht in Nitrosokörper überführbar sind. (Vgl. Oxydationsmethoden XVIII, S. 107.)

Bei o-Nitrobenzaldehyden gelingt unter gleichzeitiger Oxydation der Aldehydgruppe die Reduktion zur Nitrosogruppe intramolekular, wenn man den Aldehyd in Äther- oder Benzollösung der **Sonnenbestrahlung** aussetzt. Die entstehende *o-Nitrosobenzoësäure* scheidet sich alsbald aus dem Lösungsmittel aus. In alkoholischer Lösung wird gleich der Ester der Nitrosobenzoësäure gebildet (1 g Aldehyd = 0,7 g Ester). Ebenso reagiert o-Nitropiperonal; m- und p-Nitroaldehyde reagieren in anderer Weise[2]).

Bei vorsichtiger Reduktion des Nitroguanidins durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure entsteht sog. *Nitrosoguanidin:*

$$NH:C{<}^{NH\cdot NO_2}_{NH_2} \longrightarrow NH:C{<}^{NH\cdot NO}_{NH_2}$$

während Zinkstaub und Essigsäure *Aminoguanidin* liefert[3]).

XIX. Reduktion der Nitro-(bez. Nitroso-)verbindungen zu Azoxy- uud Azoverbindungen, der Azoxy- zu Azoverbindungen.

1. $2NO_2 \rightarrow N{-}N$ (mit O-Brücke: $N\!-\!N$ über O)
2. $2NO_2 \rightarrow N:N.$ (S. 230.)
3. $N{-}N \rightarrow N:N.$ (S. 231.) (mit O am N)

1. Reduktion der Nitro- zu Azoxyverbindungen.

Nitrokörper werden leicht durch verschiedene alkalische Reduktionsmittel zu Azoxyverbindungen reduziert. Für gewöhnlich bedient man sich bei Nitrokohlenwasserstoffen des **alkoholischen Kalis oder Natrons,** und zwar wirkt der Äthylalkohol, da er leichter durch Oxydationsmittel angegriffen wird, energischer als der Methylalkohol; es wird daher letzterer für viele Zwecke vorgezogen.

Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol. Man gibt z. B. 30 g Nitrobenzol zu einer Lösung von 20 g Natrium (oder 30 g festem Natriumhydrat) in 200 g Methylalkohol und kocht 5—6 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verdünnt man mit Wasser, wonach das zuerst ölige *Azoxybenzol* bald kristallinisch erstarrt. Es wird aus Ligroin umkristallisiert[4]).

[1]) Löb, B. 29, 1894 (1896).
[2]) Ciamician und Silber, B. 34, 2040 (1901); R. A. L. [5] 11, I 277 (1902).
[3]) Thiele, A. 273, 133 (1893).
[4]) Zinin, J. pr. [1] 36, 98 (1845).

Bei Nitrohalogenbenzolen kommt es auf die Konzentration des Alkohols an, ob Azoxykörper gebildet werden oder ob das Halogen durch OC_2H_5 ersetzt wird. Verdünnt man den Äthylalkohol mit der Hälfte Wasser, so bildet sich beim Erhitzen am Rückflußkühler aus p-Nitrochlorbenzol als Hauptprodukt *p-Nitrophenetol* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ neben wenig *Dichlorazoxybenzol* und *Nitrophenol.* Mit absolutem oder 96 %igem Alkohol erhält man bei 100—130° *Dichlorazoxybenzol,* von 150—200° dagegen *Dichlorazobenzol*[1]. Bei Nitrokörpern mit einem Methyl in der p-Stellung wird der Wasserstoff teilweise dem Methyl entnommen, und es bilden sich Nitro-, Nitroso- bez. *Azoxyverbindungen* des *Dibenzyls* und besonders auch des *Stilbens*[2].

Die Einwirkung des Alkoholats auf die Nitrogruppe erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,CH_3 \cdot ONa = 2\,C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} \cdot C_6H_5 + 3\,H \cdot COONa + 3\,H_2O.$$

Dinitrokörper werden durch kochendes äthylalkoholisches Natron leicht verharzt; während methylalkoholisches Natron m-Dinitrobenzol, wenn auch erst nach 48 stündigem Kochen, in *Dinitroazoxybenzol* umwandelt[3]. Läßt man die Reaktion sich aber bei Gegenwart von Äthylalkohol bei 55° abspielen, indem man zu der Lösung des Dinitrokörpers (100 g auf 1,5 l Alkohol von 96 %) eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung von 40 g Natronhydrat (von 55°) hinzufügt, so ist nach ca. einer Stunde die Reaktion beendet, und das Produkt ist ziemlich reines *Dinitroazoxybenzol*[4].

Auch aus Nitrosoverbindungen entstehen mit alkoholischem Kali Azoxykörper.

So erhält man aus Nitrosodimethylanilin beim gelinden Erwärmen bequem *p-Azoxydimethylanilin* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \quad N} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$[5].

Dasselbe Produkt entsteht auch aus der Nitrosoverbindung (40 g) mit **Phenylhydrazin** (25 g) in absolut-ätherischer Lösung (300 ccm), während in alkoholischer Lösung etwas *Azodimethylanilin* neben anderen Produkten entsteht[6]. Auch wäßrige **Formaldehydlösung** bildet Azoxydimethylanilin aus der Nitrosoverbindung, nicht dagegen aus Nitrodimethylanilin[7].

Die Nitrodimethylaniline werden glatt nur durch sehr konzentrierte Natriummethylatlösung reduziert, verdünnte reagiert nicht. Man erhitzt zunächst z. B. m-Nitrodimethylanilin mit der Methylatlösung auf 100°, verjagt dann den Alkohol bei 125° und erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei die Masse nicht eintrocknen darf. Dann wird mit Wasser versetzt und das fast quantitativ entstandene *m-Azoxydimethylanilin* nach dem Erstarren aus Benzol oder Ligroin umkristallisiert[8].

Bei der Reduktion von Nitrophenoläthern mit alkoholischem Natron kann die Alkoxygruppe durch eine andere ersetzt werden, wenn der verwendete Alkohol ihr nicht entspricht; so liefert p-Nitrophenetol *Azoxyanisol,* das die Erscheinung der fließenden Kristalle zeigt[9].

[1] Willgerodt, B. 15, 1004 (1882); vgl. ferner Brand, J. pr. 67, 145 (1903).
[2] O. Fischer und Hepp, B. 26, 2231 (1893).
[3] Klinger und Pitschke, B. 18, 2551 (1885).
[4] Lobry de Bruyn, B. 26, 269 (1893). [5] Schraube, B. 8, 619 (1875).
[6] O. Fischer und Wacker, B. 21, 2611 (1888).
[7] Pinnow und Pistor, B. 26, 1314 (1893); 27, 608 (1894).
[8] Nölting und Fourneaux, B. 30, 2932 (1897).
[9] Gattermann und Ritschke, B. 23, 1738 (1890).

Auch durch **Natriumamalgam** entstehen zuweilen Azoxykörper, so, wenn man z. B. Nitroamidoverbindungen in kalter alkoholischer Lösung allmählich damit versetzt und die Natronlauge ab und zu durch Essigsäure abstumpft[1]. Nicht immer gelingt aber die Reduktion auf diese Weise; besser werden Nitroaniline als Acetylverbindungen (1 Teil) in alkoholischer Lösung (20 Teile) mit **konzentriertem Ammoniak** (4—10 Teile) **und Zinkpulver** (4—10 Teile) sowie unter Zusatz von etwas Platinchloridlösung reduziert, indem man unter Erwärmen und Umschütteln drei Tage stehen läßt. Ausbeute 0,5 Teile *Azoxyacetanilid*[2].

Sehr gut gelingt die Darstellung der Azoxyverbindungen auch mit Hilfe von **arseniger Säure** in alkalischer Lösung, wobei man berechnete Mengen verwendet und sehr gute Ausbeuten erhält bei Nitrobenzol, den m- und p-nitrierten Benzoësäuren und Benzolsulfosäuren.

$$\underset{(492)}{4\,C_6H_5\cdot NO_2} + \underset{(594)}{3\,As_2O_3} = 2\,C_6H_5\cdot \underbrace{N - N}_{O}\cdot C_6H_5 + 3\,As_2O_5$$

Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol mittels arseniger Säure. Man erhitzt z. B. 25 g Nitrobenzol, 30 g Arsenik, 40 g Natronhydrat und 400 g Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler unter Rühren. Nach dem Abheben des Öls und Waschen mit Wasser und Säure wird das Produkt im Dampfstrom destilliert, wobei zuerst etwas Nitrobenzol und dann reines *Azoxybenzol* in einer Ausbeute von 60—70% übergeht.

Die Reduktion gelingt nach dieser Methode nicht bei den o-Nitrokörpern, während p-Nitrotoluol so leicht, allerdings hauptsächlich zu p-Toluidin, reduziert wird. Das Verfahren ist zur Trennung der beiden Nitrotoluole vorgeschlagen[3].

Eisen und Alkali, das nach Red. Gr. XVII, 4 auch zur Gewinnung von Aminen aus Nitrokörpern dient, kann auch bei andern Mengenverhältnissen Azoxykörper erzeugen. Zur Gewinnung von *o-Azoxytoluol* soll man z. B. folgendermaßen verfahren:

Bildung eines Azoxykörpers mittels Eisen und Alkali. 600 g o-Nitrotoluol werden mit 1800 g fein gepulvertem Eisen und 1200 g eines genügend hoch siedenden Kohlenwasserstoffs unter Rühren auf 110° erwärmt und nach und nach mit 500 ccm Natronlauge (60 Bé.) versetzt, wonach die Temperatur bis 120° gehen kann. Ist der Geruch nach Nitrotoluol verschwunden, so hebt man die Lösung ab und destilliert den Kohlenwasserstoff herunter, wobei das o-Azoxytoluol hinterbleibt[4].

Recht gut lassen sich auch **elektrolytisch** Azoxyverbindungen darstellen in wäßrig-alkalischer Suspension.

10 g Nitrobenzol werden mit 80 ccm einer 2—4%igen Natronlauge kräftig verrührt und innerhalb 7 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 5—7 Ampère pro 100 qcm elektrolysiert. Man erhält eine Ausbeute von 90% an reinem Azoxybenzol und nur Spuren von Anilin[5].

Für einige Fälle scheint **Schwefelnatrium** ein geeignetes Mittel zur Gewinnung der Azoxyverbindungen zu sein. So läßt sich o-Dinitrodiphenyl in alkoholischer Lösung zum *o-Azoxydiphenyl* reduzieren[6], und m-Dinitrobenzol wird im wesentlichen in *m-Dinitroazoxybenzol* übergeführt[7]. Neuerdings benutzt man, um Azoxyverbindungen technisch herzustellen, analog **Pyrit, Zinkblende und andere Kiese, Glanze oder Blenden bei Gegenwart von Natronlauge**[8].

[1] Buckney, B. 11, 1451 (1878); Limpricht, B. 18, 1405 (1885).
[2] Mixter, Am. 5, 1 (1883); B. 16, 1497 (1883).
[3] Lösner, D.R.P. 77563 (1893); 78002 (1893); J. pr. 50, 564 (1894).
[4] Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496 (1903).
[5] Löb, B. 33, 2332 (1900). [6] Ullmann u. Dieterle, B. 37, 24 (1904).
[7] Brand, J. pr. 74, 465 (1906). [8] Bayer & Co., D.R.P. 204653 (1908).

Das **Natriumdisulfid** Na_2S_2 dagegen scheint weniger geeignet für diese Verwendung, denn p-Dinitrobenzol wird dadurch zu *Dinitroazobenzol* und m-Dinitrobenzol nur teilweise in die Azoxyverbindung übergeführt. o-Dinitrobenzol liefert nur Dinitrodiphenyldisulfid[1]).

Entgegen der allgemeinen Ansicht kann auch in saurer Lösung die Bildung von Azoxyverbindungen erfolgen, nämlich dann, wenn im Benzolkern genügend negative Substituenten vorhanden sind. Die Entstehung der Azoxyverbindungen ist offenbar so zu erklären, daß zwischen dem entstandenen Nitrosobenzol und dem durch Dissoziation freigewordenen Hydroxylamin Kondensation eintritt:

$$R \cdot NHOH + R \cdot NO = R \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} \cdot R + H_2O.$$

s-Trinitrobenzol liefert mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge **Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure** wenig Dinitroanilin, hauptsächlich *Tetranitroazoxybenzol*. Dichlorbromnitrobenzol $\overset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_2 \cdot \overset{(3)}{Cl} \cdot \overset{(4)}{Br} \cdot \overset{(5)}{Cl}$ gibt *Tetrachlordibromazoxybenzol*, auch m-Dinitrobenzol wird zu *Dinitroazoxybenzol*[2]).

Über Reduktionen von Nitrokörpern durch **Hydrazoverbindungen** zu Azoxykörpern vgl. Dieffenbach[3]).

2. Reduktion von Nitrokörpern zu Azoverbindungen.

Um aus Nitrokörpern Azoverbindungen direkt zu gewinnen, bedarf es etwas stärkerer Reduktionsmittel als für die Darstellung der Azoxykörper. Man verwendet **Zinkstaub und Alkali, Zinnoxydulnatron** und einige andere.

Nach Alexejew[4]) erhitzt man zur Herstellung von *Azobenzol* eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol mit etwas Kalilauge (es genügt oft ein Bruchteil der berechneten Menge) und Zinkstaub; etwa entstandenes Hydrazobenzol wird durch Einleiten von salpetriger Säure wieder zu Azobenzol oxydiert.

$$2\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 8\,H = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Bei den höheren Homologen müssen die Mengen des Zinkstaubs, des Alkohols und der Lauge jeweils festgestellt werden, wie es für die verschiedenen Azoxylole z. B. geschehen ist.

Reduktion von Nitroxylol zu Azoxylol. Man erhitzt z. B. 20 g o-Nitro-o-xylol, 20 g Natronlauge (32 %), 100 ccm Alkohol eine Stunde und trägt dabei 20 g Zinkstaub (von 90 % Zink) in kleinen Portionen ein, filtriert dann, dampft den Alkohol ab, behandelt mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwaige Hydrazoverbindung zum Benzidin umgelagert wird und in Lösung geht und kristallisiert das *v. Azoorthoxylol* mehrmals aus Alkohol um[5]).

Das *as-Azoorthoxylol* $C_6H_3\,\overset{(12)}{(CH_3)_2}\,\overset{(4)}{N} : \overset{(4)}{N} \cdot C_6H_3\,\overset{(12)}{(CH_3)_2}$ stellt man auch gut durch Reduktion des entsprechenden Nitroorthoxylols mittels **Natriumamalgams** in alkoholischer Lösung dar.

In den Fällen, in denen eine Umlagerung etwa entstandener Hydrazoverbindung zum Benzidin nicht stattfinden kann, muß man vermeiden, die Reduktion bis zur Bildung einer solchen zu treiben, da sie nicht durch Säure von der Azoverbindung getrennt werden kann[6]). Ähnlich kann m-Nitrodi-

[1]) Blanksma, C. 1901, I 1363 u. 1365; Brand, J. pr. 74, 460 Anm. (1906).
[2]) Flürscheim, J. pr. 71, 497 (1905). [3]) Dieffenbach, D.R.P. 197714 (1908).
[4]) Alexejew, Z. 1868, 497. [5]) Nölting und Stricker, B. 21, 3138 (1888).
[6]) Nölting und Stricker, B. 21, 3138 (1888); vgl. auch Schultz, B. 17. 472 (1884); Janovsky, M. 9, 829 (1888).

methylanilin in m-Azodimethylanilin übergeführt werden[1]). Unbequem ist bei diesem Verfahren das häufige Extrahieren des Zinkstaubs mit Alkohol.

Rasch und sicher kommt man in den meisten Fällen mit der berechneten Menge **Zinnoxydulnatron** zum Ziel. Man löst die nach

$$2\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 4\,Sn(ONa)_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 + 4\,SnO_3Na_2$$

berechnete Menge Zinnchlorür (4 Mol. $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ = 904) in überschüssiger kalter Natronlauge und läßt diese Lösung dann auf dem Wasserbade auf den Nitrokörper einwirken, ev. indem man eine alkoholische Lösung dieses letzteren hinzufügt. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt sich die Verwendung von Kaliumsalzen, weil die Kaliumsalze der *Azosulfonsäuren* schwerer löslich sind als die Natriumsalze. Die Methode ist geeignet z. B. zur Gewinnung von *Azobenzol, Azotoluolen, Azobenzoldisulfosäuren* usw., nicht dagegen zur Darstellung von *Azonaphtalin*[2]).

An Stelle des Zinkstaubs kann man in der Technik das billigere **Eisen** verwenden (vgl. Red. Gr. XVII, 4), das in einigen Fällen glatt zu Azokörpern zu führen scheint.

Azoanisol aus Nitroanisol mittels Eisen und Alkali. Erwärmt man 5 Teile o-Nitroanisol, 40 Teile fein gepulvertes Eisen, 6 Teile Natronlauge von 50 Bé. mit 100 ccm Toluol auf 90°, so daß die Temperatur nicht über 110° steigt, so erhält man nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs aus der Lösung *Azoanisol*[3]).

Auch durch **elektrolytische Reduktion** kann man direkt von Nitrokörpern zu Azoverbindungen gelangen, wenn man sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge oder Natriumacetat unter Anwendung von Quecksilberelektroden reduziert. Anodenflüssigkeit Natriumsulfat, Stromdichte 3–5 Ampère[4]). Auch ohne daß sich der Nitrokörper in Lösung befindet, also bei bloßer Suspension, lassen sich glatte Reduktionen erzielen, wenn eine alkalische **Plumbitlösung** verwandt wird und als Kathode Blei, als Anode Kohle oder Platin[5]). In noch einfacherer Weise gelingt die Darstellung von Azokörpern elektrolytisch, wenn man die Reduktion in wäßrig-alkalischer Suspension bei höherer Temperatur (105—115°) unter Anwendung konzentrierterer Natronlauge (40–50° Bé.) vornimmt. Zweckmäßig macht man das Gefäß selber zur Kathode[6]).

Reduziert man Nitrolsäuren mit **Natriumamalgam,** so entstehen in geringer Menge die von V. Meyer und Constam[7]) entdeckten *Azaurolsäuren,* intensiv gefärbte Verbindungen, deren Konstitution wahrscheinlich folgende ist[8]):

$$2\,CH_3 \cdot C\begin{cases}NO_2\\NOH\end{cases} + 4\,H_2 \rightarrow CH_3 \cdot C\begin{cases}NO\\N \cdot NH\end{cases}\!\!-\,\overset{NOH}{\overset{\|}{C}} \cdot CH_3$$

3. Reduktion von Azoxy- zu Azoverbindungen.

Um Azoxykohlenwasserstoffe in Azokörper überzuführen, werden sie im gut getrockneten Zustande mit der dreifachen Menge ebenso getrockneter **Eisenfeile** in einer Retorte erhitzt. Das überdestillierte *Azobenzol* (ca. 72% Ausbeute) wird durch Destillation im Dampfstrom gereinigt[9]).

---

[1]) Nölting und Fourneaux, B. 30, 2936 (1897).
[2]) O. N. Witt, B. 18, 2912 (1885). [3]) Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496 (1903).
[4]) Löb, 33, 2331 (1900). [5]) Bayer & Co., D.R.P. 121899 (1901).
[6]) Höchst. Frbw., D.R.P. 141535 (1903). [7]) V. Meyer u. Constam, A. 214, 328 (1882).
[8]) Wieland, A. 353, 65 (1907). [9]) Schultz und Schmidt, A. 207, 329 (1881).

Beim o-Azoxytoluol kann die Reduktion auch durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100—120° bewirkt werden, wobei der freiwerdende Sauerstoff einen Teil des Toluolmoleküls zur Karbonsäure oxydiert. Gießt man dann in Wasser, so nimmt Äther ziemlich reichliche Mengen von *o-Azotoluol* auf [1]).

Um Azoxydiphenyl in *Diphenazon* überzuführen,

$$\begin{array}{c} N - N \\ \diagup \diagdown O \diagup \diagdown \\ C_6H_4 —— C_6H_4 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N = N \\ \\ C_6H_4 —— C_6H_4 \end{array}$$

wird es am besten mit der berechneten Menge **Zinnchlorür** in konzentrierter rauchender Salzsäure behandelt [2]).

XX. $2NO_2 \longrightarrow NH-NH$.

Die Reduktion der Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen wird am besten durch **Zinkstaub und Natronlauge** vorgenommen **bei Gegenwart von Alkohol,** der die Heftigkeit der Reaktion mildert [3]). Man kommt mit verhältnismäßig wenig Natronlauge aus.

Darstellung von Hydrazobenzol aus Nitrobenzol. Man erhitzt z. B. ein Gemenge von 100 Teilen Nitrobenzol und 50 Teilen Alkohol zum Sieden, trägt 150—160 Teile Zinkstaub ein und läßt nun allmählich ein Gemisch von 100 Teilen Alkohol und 13 Teilen Natronlauge (36° Bé.) unter gelindem Sieden zulaufen. Dann destilliert man den Alkohol ab und trennt entweder das kristallinische Hydrazobenzol vom Zinkstaub mechanisch auf dem Sieb oder durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Salzsäure, wobei das *Hydrazobenzol* hinterbleibt. Ebenso werden *Hydrazotoluol* und *Hydrazoanisol* dargestellt [4]).

Sehr gut lassen sich auch elektrolytisch Hydrazokörper aus Nitroverbindungen darstellen, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat zunächst zu Azokörpern und danach zu *Hydrazoverbindungen* reduziert werden. Die Ausbeute an diesen beträgt ca. 90%. Außer den Hydrazokohlenwasserstoffen läßt sich so z. B. auch *Diaminohydrazobenzol* aus m-Nitranilin darstellen [5]).

In wäßrig-alkalischer Suspension lassen sich Nitroverbindungen auch bei Gegenwart von fein verteiltem **Blei** elektrolytisch zu Hydrazokörpern reduzieren [6]) oder bei Gegenwart von **Bleiverbindungen** [7]).

XXI. Addition von Wasserstoff an die Stickstoffdoppelbindung. Spaltung zwischen N:N.

1. Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen und direkt zu Benzidinen (S. 232.)
2. Reduktion von Diazoverbindungen. (S. 234.)
3. Spaltung der Azo- und Hydrazokörper in Amine. (S. 235.)
4. Reduktion und Spaltung von Aldazinen, Formazyl- und Tetrazolverbindungen. (S. 237.)

---

[1]) Klinger u. Pitschke, B. 18, 2555 (1885). [2]) Ullmann u. Dieterle, B. 37, 25 (1904). [3]) Alexejew, Z. 1868, 497. [4]) Schultz, Chemie des Steinkohlenteers (1900) S. 9. [5]) Elbs und Kopp, Z. El. Ch. 5, 108 (1898). [6]) Wohl, D.R.P. 81129 (1895). [7]) Bayer & Co., D.R.P. 121899 (1901).

1. Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen und direkt zu Benzidinen.

Die Reduktion von Azokörpern liefert in alkalischer Lösung Hydrazoverbindungen, sie kann durch verschiedene, auch ganz schwach wirkende Mittel leicht bewirkt werden. Kocht man eine alkoholische Lösung von Azobenzol mit **Zinkstaub** bis sie farblos geworden ist, filtriert und fällt mit Wasser, so erhält man reines *Hydrazobenzol* [1]). Auch durch **alkoholisches Schwefelammonium** kann die Reduktion bewirkt werden [2]) oder durch Erhitzen mit **eingepulvertem Eisen und Natronlauge** [3]) oder **Aluminiumamalgam** [4]).

Reduktion von Azo- zu Hydrazoverbindungen mittels Aluminiumamalgam. Erhitzt man Azoverbindungen, wie Azobenzol z. B., in alkoholischer Lösung mit **Aluminiumamalgam** und einer Spur Wasser auf dem Wasserbade, so werden sie, selbst in Portionen von 50 g, in wenigen Minuten entfärbt und geben quantitativ *Hydrazobenzole*, ohne Beimengung von Benzidinen.

Auch beim Erhitzen mit **Phenylhydrazin** auf 160—170° wird nahezu quantitativ *Hydrazobenzol* gebildet, indem es selbst dabei in Benzol übergeht:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 = C_6H_6 + N_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Das Hydrazobenzol wird nach dem Abkühlen durch Zusatz von absolutem Alkohol als weiße kristallinische Masse ausgefällt [5]).

m-Azodimethylanilin wird am besten durch **Natriumamalgam** in *m-Hydrazodimethylanilin* übergeführt [6]).

Reduktion eines Azo- zu einem Hydrazokörper durch Natriumamalgam. Man löst 15 g davon in 100 g Alkohol und erhitzt mit 150 g 3%igem Natriumamalgam zum Sieden, bis die Flüssigkeit schwach gelb ist. Dann destilliert man den Alkohol im Kohlensäurestrom ab, fällt mit ausgekochtem Wasser, saugt den Hydrazokörper im Kohlensäurestrom ab und wäscht darin aus. Der im Vakuum getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

Phenylazoaldoxime führt man in Hydrazoverbindungen über, z. B. Phenylazoacetaldoxim in *Phenylhydrazoacetaldoxim:*

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow N:N \cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NH \cdot NH \cdot C_6H_5,\end{matrix}$$

wenn man ersteres in absolut-alkoholischem Ammoniak löst und unter Kühlung **Schwefelwasserstoff** einleitet. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Hydrazokörpers [7]).

Führt man die Reduktion der Azokörper in saurer Lösung aus, so lagern sich die entstandenen Hydrazokörper direkt zu Benzidinen um, so daß man diesen Prozeß in einer Operation ausführen kann. Azobenzol wird in alkoholischer Lösung durch **schweflige Säure** leicht reduziert und zugleich zu *Benzidin* umgelagert [8]). In technisch rationeller Weise findet die Reduktion durch **Jodwasserstoff** statt, der stets wieder aus zurückgebildetem Jod durch schweflige Säure regeneriert wird, so daß man mit einer sehr kleinen Menge Jodwasserstoff auskommt.

Überführung von Azobenzol in Benzidin durch Jodwasserstoff. Man suspendiert den Azokörper, ev. fein gemahlen, in überschüssiger Salzsäure (1,18), setzt etwa den 9. Teil Jodkalium zu und leitet 6—10 Stunden Schwefeldioxyd ein. Man saugt das *Benzidinsulfat*

---

1) Alexejew, Z. 1868, 497. 2) Hofmann, J. 1863, 424.
3) Vgl. Red. Gr. XVII, 4 (S. 213); Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496 (1903).
4) Hans Wislicenus, J. pr. 54, 62 (1896). 5) Walther, J. pr. 52, 141 (1895).
6) Nölting und Fourneaux, B. 30, 2939 (1897).
7) Bamberger und Grob, B. 35, 72 (1902). 8) Zinin, A. 85, 328 (1853).

ab und reinigt es durch Anschlämmen und Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumsulfat. Beim Filtrieren geht die verhältnismäßig kleine Menge des *Diphenylins* ins Filtrat[1]).

Auch auf **elektrolytischem Wege** kann diese Umwandlung sehr leicht bewirkt werden in 30%iger Schwefelsäure, die 10% Titansulfat enthält, unter Verwendung einer Bleielektrode, einer Stromdichte von 3—4 Ampèren pro Quadratdezimeter und einer Spannung von 3—4 Volt. Ferner bei Anwendung von Vanadintrioxyd als Katalysator (2 Teile V_2O_3 auf 100 Teile reine Schwefelsäure)[2]).

2. Reduktion von Diazoverbindungen.

Die Reduktion der Diazoniumsalze zu *Hydrazinen* läßt sich leicht, auch in technisch vollkommener Weise, durch **Zinkstaub und Essigsäure bzw. schweflige Säure** bewirken, Verfahren, die auch für alle Substitutionsprodukte, insbesondere für die Gewinnung von *Nitrophenylhydrazinen*, verwendbar sind.

Darstellung von Phenylhydrazin mittels Zinkstaub und Essigsäure. Man diazotiert 50 g Anilin in $2^1/_2$ Mol. konzentrierter Salzsäure und 300 g Wasser genau, gießt diese Lösung in eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von $2^1/_2$ Mol. Natriumsulfit, erwärmt das Gemisch und reduziert die Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure bis zur Entfärbung. Das heiße Filtrat wird durch Zusatz von $^1/_3$ Vol. rauchender Salzsäure in schwer lösliches salzsaures *Phenylhydrazin* übergeführt[3])

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + NaCl$$
$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na \longrightarrow C_6H_5NH \cdot NH_2 + SO_4HNa$$

Um p-Nitranilin in *p-Nitrophenylhydrazin* überzuführen, wird die Reduktion am besten durch **Sulfitlauge** bewirkt.

Darstellung von Phenylhydrazin mittels schwefliger Säure. Man diazotiert 10 g p-Nitranilin in 21 g Salzsäure (37%) mit 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser, neutralisiert mit Soda und verdünnt auf 100 ccm. Diese Lösung wird unter Rühren in 50 ccm Sulfitlauge von 0° (Kalihydrat in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit fester Pottasche stark alkalisch gemacht), die mit 10 g festem Kaliumkarbonat versetzt war, einlaufen gelassen. Das ausgeschiedene Salz $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3K) \cdot NH \cdot SO_3K$ wird abgesogen und mit 80 ccm Salzsäure (19%) 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das dabei erhaltene Chlorhydrat versetzt man unter Kühlung mit gesättigter Soda- und dann mit Natriumacetatlösung, wobei reines *Nitrophenylhydrazin* ausfällt[4]).

Auch läßt sich die Diazoniumsalzlösung durch die berechnete Menge **Zinnchlorür in Salzsäure** zum Hydrazin reduzieren, was für das *o-Nitrophenylhydrazin* zu empfehlen ist[5]).

Dabei entsteht indessen kein Zinndoppelsalz, sondern unter 0° bildet sich stets sofort salzsaures Nitrophenylhydrazin[6]).

Diese von V. Meyer und Lecco[7]) stammende Reduktionsmethode kann im kleinen Maßstabe auch bequem für die Herstellung des Phenylhydrazins im Laboratorium dienen.

Darstellung von Phenylhydrazin mittels Zinnchlorür. Man versetzt hierzu die stark salzsaure Diazoniumsalzlösung mit einer Lösung von Zinnchlorür (60 g auf 10 g Anilin) in konzentrierter Salzsäure und saugt nach einer Stunde das salzsaure *Phenylhydrazin* ab.

---

[1]) Bodenstein, D.R.P. 172569 (1906).
[2]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 168273 (1906); 172654 (1906).
[3]) E. Fischer, A. 190, 71 (1877); vgl. auch Reychler, B. 20, 2463 (1887).
[4]) Bamberger und Kraus, B. 29, 1834 (1896).
[5]) Bischler, B. 22, 2801 (1889). [6]) Graff, Dissertation, Rostock 1908.
[7]) V. Meyer und Lecco, B. 16, 2976 (1883); 17, 572 (1884).

Auch Diazoamidoverbindungen sind in kalter alkoholischer Lösung durch **Zinkstaub und Essigsäure** reduzierbar [1]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4\,H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

Normale Diazotate wie Isodiazotate werden durch **Natriumamalgam** oder durch **Zinkstaub in alkalischer Lösung** leicht zu *Phenylhydrazin* reduziert [2]).

Die reduktive Aufspaltung des Diazobenzolimids zum *Phenyltriazen*

$$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5 \cdot N = N \cdot NH_2$$

gelingt lediglich durch eine **ätherische Lösung von Zinnchlorür,** das an sich nicht, wohl aber beim Einleiten von Salzsäuregas ätherlöslich wird. Dies Reduktionsmittel gestattet bei beliebig niedriger Temperatur zu arbeiten, was für diesen Fall nötig ist, da Phenyltriazen nur unter — 15° beständig ist. Die Verbindung fällt als Zinndoppelsalz aus [3]). Andere Reduktionsmittel spalten nach Curtius [4]) das Diazobenzolimid, Natrium und Alkohol in Stickstoff und Anilin, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in Hydrazobenzol und Ammoniak. Stickstoffwasserstoffsäure wird zu Ammoniak reduziert.

Aliphatische Diazoverbindungen werden durch vorsichtige Reduktion ebenfalls zu Hydrazinderivaten reduziert.

Gibt man 50 g Diazoessigester zu einer Lösung von 350 g **Ferrosulfat** in 300 g Wasser, die mit 600 g Natronlauge (1 : 14) versetzt ist, und digeriert 20 Minuten unter gelindem Erwärmen bis auf 40°, so erhält man nach der Filtration eine Lösung der zersetzlichen *Hydraziessigsäure*, die durch Säuren sofort in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt.

$$CH\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. — COOR \longrightarrow CH\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}\right. \cdot COOH + H_2O = CHO \cdot COOH + N_2H_4$$

Die Reduktion gelingt weniger gut mit **Zinkstaub und Alkali** [5]). In ähnlicher Weise wird Diazoessigester durch Einwirkung von **schwefligsauren Alkalien** und nachfolgende Behandlung mit verdünnten Säuren zu Hydrazin und Glyoxylsäure umgewandelt und genau ebenso die analoge Diazomethandisulfosäure $N_2 : C : (SO_3K)_2$ zu Hydrazin und den Zersetzungsprodukten der primär entstandenen Methanaldisulfosäure [6]).

3. Spaltung der Azo- und Hydrazokörper in Amine.

Durch Reduktionsmittel lassen sich Azokörper an der Stelle der doppelten Bindung spalten, so daß die Komponenten in Form von primären Aminen erhalten werden, eine bequeme Methode zur Gewinnung vieler Amine und Diamine.

Kocht man Azofarbstoffe mit **Zinkstaub und Wasser,** was oft vorteilhafter ist als die Verwendung von Salzsäure, so findet leicht Spaltung statt. Chrysoidin $C_6H_5\,N : N \cdot C_6H_3\,(NH_2)_2$ gibt so *Anilin* und *Triamidobenzol* [7]).

Sehr viel verwandt wird **Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.** Für kleine Mengen benutzt man auf ein Gramm des Farbstoffs 2 g Zinnchlorür oder bequemer 6 ccm einer Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm konzentrierter

[1]) E. Fischer, A. 190, 77 (1877). [2]) Hantzsch, B. 30, 339 (1897).
[3]) Dimroth, B. 40, 2377 (1907). [4]) Curtius, J. pr. 52, 217 (1895); 61, 421 (1900).
[5]) Curtius u. Jay, B. 27, 775 (1894). [6]) v. Pechmann, B. 28, 1847, 2380 (1895).
[7]) W. v. Miller, B. 13, 268 (1880).

Salzsäure. In vielen Fällen scheidet sich dann nach dem Versetzen der siedend heißen Farbstofflösung mit den Zinnchlorür der eine schwerer lösliche Teil, z. B. Aminonaphtolsulfosäure, direkt ab, oder es entstehen schwer lösliche salzsaure oder Zinndoppelsalze [1]. Als Beispiel einer Reduktion in etwas größerem Maßstabe sei die des Ponceau 2 G = Benzolazonaphtoldisulfosäure-R $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ und des Orange II = Sulfanilsäureazo-β-naphtol $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ angeführt.

Spaltung von Azokörpern durch Reduktion. Man löst 40 g Ponceau 2 G in 300 ccm Wasser heiß auf, vermischt die noch lauwarme Lösung mit 45 g Zinnsalz in 50 ccm konzentrierter Salzsäure, wonach bald völlige Entfärbung eintritt. Dann filtriert man und versetzt mit 300 ccm gesättigter Kochsalzlösung, wobei ein dicker Kristallbrei des sauren Natriumsalzes der *Aminonaphtoldisulfosäure* entsteht, der rasch abgesogen und mit Alkohol von 50% und dann von 95% ausgewaschen wird [2]).

100 g Orange II werden in einem Liter siedenden Wassers gelöst, wozu man eine warme Lösung von 130 g Zinn in 750 ccm technischer Salzsäure gibt. Nach Entfärbung wird rasch filtriert, wonach beim Abkühlen die Lösung zu einem Brei von salzsaurem *α-Amino-β-naphtol* erstarrt [3]).

Um *p-Phenylendiamin* aus Amidoazobenzol durch Reduktion zu gewinnen, muß man es am besten in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür ohne Salzsäurezusatz behandeln. Das salzsaure Salz des Diamins scheidet sich quantitativ aus der Lösung ab, in der Mutterlauge bleibt das Anilin als leicht lösliche Zinnverbindung [4]).

Bei solchen Reduktionen ohne Zugabe von Salzsäure treten zuweilen Semidinumlagerungen ein, die auf die intermdiär sich bildenden Hydrazoverbindungen zurückzuführen sind [5]).

Auf **elektrolytischem Wege** gelingt die Spaltung des Aminoazobenzols ebenfalls sehr gut, wenn man der Kathodenflüssigkeit eine geringe Menge elektrolytisch gefällten pulverförmigen Zinns zufügt und eine Zinn- oder indifferente Kathode anwendet. Die Reduktion wird geradeso ausgeführt wie die der Nitrokörper zu den Aminen (vgl. Red. Gr. XVII, 5). Nach der Reduktion fällt man durch gasförmige Salzsäure das Diamin als Chlorhydrat aus, während Anilinsalz in Lösung bleibt [6]).

Viel bequemer als die Zinnsalzreduktion ist die mit Hilfe von **Natriumhydrosulfit,** das als festes Salz (80—90%ig) jetzt durch die Badische Anilin- und Sodafabrik in den Handel kommt. Bei diesem Verfahren lassen sich leicht beide Komponenten, die aus den Azokörpern entstehen, erhalten. Ist der Azokörper in Wasser unlöslich, so reduziert man in alkoholischer Lösung, und zwar in neutraler oder schwach alkalischer Lösung.

Über die Eigenschaften und Wirksamkeit dieses Reduktionsmittels vgl. Red. Gr. VI, 8 (S. 154).

Man löst z. B. Benzolazo-β-naphtol in siedendem Alkohol und gibt wäßrige Hydrosulfitlösung zu, bis Entfärbung eintritt, danach treibt man im Dampfstrom das *Anilin* und den Alkohol über, im Kolben bleibt kristallinisches *Amino-β-naphtol* zurück. Da die Lösung durch die Bildung des Bisulfits allmählich schwach sauer wird, so fällt das Amin aus. Oxyazobenzol löst man in verdünnter überschüssiger Natronlauge und gibt zur siedenden Lösung Hydrosulfit bis zur Entfärbung. *Anilin* wird abgeblasen, der filtrierte Kolbenrückstand liefert beim Abkühlen weißkristallinisches *p-Aminophenol*. Orange II liefert *Aminonaphtol* und *Sulfanilsäure*, wobei zuerst das erstere ausfällt, die letztere dann auf Zusatz von Salzsäure.

---

[1]) O. N. Witt, B. 21, 3471 (1888). [2]) Witt, B. 21, 3479 (1888).
[3]) Grandmougin und Michel, B. 25, 980 (1892). [4]) Witt, D.R.P. 80328 (1895).
[5]) Witt und v. Helmolt, B. 27, 2351 (1894).
[6]) Böhringer & Söhne, D.R.P. 121835 (1901).

Kristallponceau liefert *α-Naphtylamin* neben *1-Amino-2-naphtol-6,8-disulfosäure*. Bordeaux S *Naphtionsäure* neben 1-Amino-2-naphtol-3,6-disulfosäure usw.

Mitunter findet nur Reduktion zu *Hydrazoverbindungen* statt. Azobenzol liefert in alkoholischer Lösung quantitativ *Hydrazobenzol*, ebenso der Äthyläther des p-Oxyazobenzols, der aber zum Teil gespalten wird in *Anilin* und *Phenetidin* $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O\,C_2H_5$.

p- und m-Nitroazokörper werden unter Reduktion zu Aminoverbindungen normal gespalten, bei o-Nitroverbindungen tritt Komplikation ein [1].

Ähnlich wie durch Hydrosulfit kann die Reduktion und Spaltung auch durch **Titantrichlorid** bewirkt werden, das schon nach wenigen Sekunden den Azofarbstoff entfärbt [2].

Glatt läßt sich die Reduktion auch durch **Phenylhydrazin** bewirken. Erhitzt man äquivalente Mengen von Aminoazobenzol und Phenylhydrazin nach der Verdünnung durch ein gleiches Volumen Xylol, so findet nach der Gleichung

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2\,C_6H_5 + 2\,C_6H_6 + 2\,N_2$$

die Zerlegung sehr leicht statt, und das *Diamin* scheidet sich beim Abkühlen als schwer löslich aus dem Xylol kristallinisch aus. Das gleiche Reduktionsmittel reduziert übrigens auch, wie zu erwarten, Hydrazobenzol zu Anilin [3].

Erwähnt sei noch, daß auch durch Erhitzen mit fein verteiltem **Eisen und Natronlauge** (von 50° Bé) Spaltung von Azofarbstoffen eintritt, was man zur Darstellung von z. B. *p-Phenylendiamin* aus Amidoazobenzol benutzen kann [4].

4. Reduktion und Spaltung von Aldazinen, Formazyl- und Tetrazolverbindungen.

Die partielle Reduktion des Benzaldazins $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ zu Benzalbenzylhydrazin ist bereits in Red. Gr. XIV, 1 erörtert. Reduziert man mit stark überschüssigen 4%igem **Natriumamalgam** bei 20stündigem Kochen in alkoholischer Lösung, so findet noch weitere Reduktion und Bildung von *Dibenzylhydrazin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ statt [5]. In saurer Lösung tritt jedoch eine ganz andere Reaktion ein, hier erfolgt durch **Zinkstaub und Eisessig** die Spaltung nach folgendem Schema

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 + 3\,H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>NH + NH_3,$$

man erhält neben Ammoniak *Dibenzylamin*.

Zu diesem Zwecke verreibt man, vom Benzaldazin ausgehend, 30 g dieser Verbindung mit 90 g Zinkstaub innig und trägt dies in Portionen von 20 g alle halbe Stunden in 500 ccm siedenden Alkohol, wonach man jedesmal 40 ccm einer Mischung von 90 ccm Eisessig und 150 ccm Alkohol hinzufügt. Danach wird noch eine Stunde erwärmt, schließlich mit Natronlauge versetzt bis zur Wiederauflösung allen Zinks und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Salzsäure neutralisierte Destillat wird ausgeäthert, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, der salzsaures *Dibenzylamin* aufnimmt [6]. Die homologen

[1] Grandmougin, J. pr. 76, 124—135 (1907).
[2] Knecht, B. 36, 168 (1903). [3] Walther, J. pr. 52, 141 (1895).
[4] Weiler-ter Meer, D.R.P. 138496 (1903). [5] Curtius, J. pr. 62, 83 (1900).
[6] Curtius und Franzen, B. 34, 557 (1901).

Benzaldazine werden in ähnlicher Weise reduziert und ergeben substituierte Dibenzylamine in sehr guter Ausbeute.

Formazylverbindungen werden gemäß ihrer Natur als fettaromatische Azoverbindungen durch Reduktionsmittel zu Hydrazinderivaten reduziert. Gleichzeitig erleiden sie die normale Hydrazonspaltung als Phenylhydrazone; daher entsteht bei der Reduktion z. B. von Formazylwasserstoff mit **Zinkstaub und Schwefelsäure** neben *Phenylhydrazin* auch *Formylphenylhydrazid:*

$$HC \begin{cases} N \cdot NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_5 \end{cases} + H_2O + H_2 = CHO \cdot \begin{cases} NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Analog verhalten sich andere Formazylderivate [1]).

Die durch Oxydation von Formazylverbindungen entstehenden Tetrazoliumsalze, bei deren Bildung Verkettung zweier Stickstoffatome eintritt, werden durch milde alkalische Reduktionsmittel, besonders glatt durch **Schwefelammonium** wieder zu denselben Formazylverbindungen reduziert [2])

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ N : N(Cl) \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2 = C_6H_5C \begin{cases} N \cdot NH\,C_6H_5 \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

XXII. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

Behandelt man Diazoniumsalze mit **Alkohol**, so entstehen in manchen Fällen Kohlenwasserstoffe, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird [3]):

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O$$

Daneben bilden sich aber oft in beträchtlicher Menge Phenoläther

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot OC_2H_5 + N_2 + HCl.$$

Eingehendere Untersuchungen haben gezeigt, daß die normale Umsetzung die letztere ist, daß aber die erstere in den Vordergrund tritt mit der Zunahme des Molekulargewichts des reagierenden Alkohols und mit der zunehmenden Zahl der eingeführten negativen Gruppen oder Halogenatome. Benzoldiazoniumchlorid gibt mit Methylalkohol nur *Anisol*, mit Äthylalkohol neben viel *Phenetol* etwas *Benzol*. Brom- oder Chlordiazoniumchloride geben mit Methylalkohol wenig *Halogenbenzol* neben viel *Halogenanisol*, mit Äthylalkohol nur *Halogenbenzol*. Hierbei sind die Diazoniumsalze im festen Zustande, wie sie am bequemsten durch Diazotieren in Eisessig mit Amylnitrit und Ausfällen durch Äther zu erhalten sind, verwandt werden [4]). Tribrombenzoldiazoniumsalze liefern schon in verdünnter wäßrig-alkoholischer Lösung glatt *Tribrombenzol*, Aldehyd und Stickstoff [5]). Mit der Zunahme des Molekulargewichts des Alkohols nimmt die Bildung von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten ganz besonders zu. Diazoniumchlorid und Benzylalkohol liefern *Benzol* und Benzaldehyd neben sehr wenig Benzylphenyläther [6]).

Für nitrierte Diazoniumsalze ist die Reduktion mittels Alkohol geradezu die gegebene und vollzieht sich recht glatt. Man löst z. B. Nitrometaxylidin

---

[1]) v. Pechmann und Runge, B. 27, 1693 (1894).
[2]) v. Pechmann und Runge, B. 27, 2923 (1894).
[3]) Grieß, A. 137, 69 (1866). [4]) Hantzsch und Jochem, B. 34, 3337 (1901).
[5]) Hantzsch, B. 35, 1000 (1902). [6]) Hantzsch und Vock, B. 36, 2061 (1903).

$C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{5}{NO_2}$ in absolutem Alkohol, setzt zwei Mol. Schwefelsäure und zu der kalten Lösung die doppelte der zur Diazotierung nötigen Menge Äthylnitrit hinzu. Man erhitzt dann zum Sieden und destilliert das *Nitroxylol* im Dampfstrom ab[1]). Auch für hochmolekulare Amine, wie z. B. das Leukanilin $CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ ist die Methode gut brauchbar. Man diazotiert dies in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrit und trägt diese Lösung in siedenden Alkohol ein, wobei *Triphenylmethan* $CH(C_6H_5)_3$ entsteht[2]).

Gewisse nitrierte Amine, wie z. B. das Dinitrotoluidin der Formel $C_6H_2 \cdot \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(3)}{NO_2} \cdot \overset{(4)}{NH_2} \cdot \overset{(5)}{NO_2}$, müssen in stark salpetersaurer Lösung durch Salpetrigsäuregas diazotiert und dann durch siedenden Alkohol reduziert werden[3]).

Die Reduktion kann auch durch **Stannosalze** in saurer wie in alkalischer Lösung bewirkt werden.

Behandelt man die bis zum Gefrieren abgekühlte saure Lösung eines diazotierten Anilins mit überschüssigem Zinnchlorür (ca. 3 Mol.), so findet Gasentwicklung statt, die beim Erwärmen sich noch steigert. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich ab und wird durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Isobutylaminotoluol liefert so 60% vom angewandten Amin an *m-Isobutyltoluol*, während nach der Alkoholmethode nur sehr geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs entstehen[4]).

Noch bequemer fast ist die Reduktion in alkalischer Lösung. Man löst die nicht zu verdünnte Diazoniumsalzlösung in überschüssiger mit Eis gekühlter Natronlauge und fügt unter weiterer Kühlung eine alkalische Stannitlösung hinzu, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung der Kohlenwasserstoff bzw. dessen Derivat in sehr guter Ausbeute abscheidet[5]). Als Nebenprodukte treten in kleinen Mengen auf Azobenzol und Phenylhydrazin. Die Reaktion verläuft so, daß gebildetes Phenylhydrazin durch noch vorhandenes Natriumdiazotat (oder vielmehr das Diazoniumhydrat) oxydiert wird:

$$C_6H_5 \cdot N_2H_3 + C_6H_5 \cdot N_2OH = 2\,C_6H_6 + 2\,N_2 + H_2O$$

Nur normale Diazoverbindungen werden durch das Stannit reduziert, nicht dagegen die Antidiazotatlösungen, die völlig intakt bleiben[6]).

In ähnlicher Weise wirkt freies **Hydrazin** und **Hydroxylamin** auf eine alkalische Normaldiazotatlösung ein, wobei schon unter 0° *Benzol* als Hauptprodukt entsteht[7]).

Auch **arsenige Säure** vermag alkalische Diazotatlösungen, wenn auch nur mit geringerer Ausbeute (30% des angewandten Anilins) zum Kohlenwasserstoff zu reduzieren[8]).

Behandelt man Diazonaphtalindisulfosäure mit 50%iger **Ameisensäure** und **Kupferdrehspänen**, so wird ebenfalls die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt[9]).

$$C_{10}H_5\begin{matrix}\diagup N_2 \diagdown \\ - SO_3 \diagup \\ \diagdown SO_3H\end{matrix} + H\,COOH = C_{10}H_6(SO_3H)_2 + CO_2 + N_2$$

[1]) Wroblewsky, A. 207, 91 (1881). [2]) E. und O. Fischer, B. 9, 899 (1876).
[3]) Staedel, A. 217, 190 (1883). [4]) Merz und Effront, B. 17, 2329 (1884).
[5]) Friedländer, B. 22, 587 (1889).
[6]) Eibner, B. 36, 813 (1903); Hantzsch und Vock, B. 36, 2065 (1903).
[7]) Hantzsch und Vock, B. 36, 2067 (1903).
[8]) Königs, B. 23, 2672 (1890) Anm. [9]) Tobias, B. 23, 1631 (1890).

Diazotierte Anthranilsäure liefert sowohl in saurer wie ammoniakalischer Lösung mit **Kupferwasserstoff** *Benzoësäure*[1]. Die Überführung des Nitrodiamino-m-Xylols in das zugehörige *Nitroxylol*

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown CH_3 \\ NH_2 \diagdown \quad \diagup NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} NO_2 \\ CH_3 \diagup \quad \diagdown CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$$

gelingt vorteilhaft ebenfalls durch Behandeln der Doppeldiazoverbindung mit Kupferwasserstoff[2]. Die das letztere Reduktionsmittel aus Kupfersalzen erzeugende **unterphosphorige Säure** kann selbst zum gleichen Zwecke verwandt werden.

Reduktion einer Diazoverbindung durch unterphosphorige Säure. Man versetzt das diazotierte Amin in salzsaurer Lösung mit käuflicher unterphosphoriger Säure (spez. Gew. 1,15), indem man 5 ccm davon auf 1 g Amin anwendet, und läßt bei 0° einige Tage stehen. Anilin gibt neben *Benzol* auch Diphenyl, p-Toluidin 67 % *Toluol*, Benzidin 60 % *Diphenyl*[3].

Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff tritt auch zuweilen ohne Anwendung von Reduktionsmitteln ein, besonders beim Erhitzen der Diazoniumsalze mit verdünnter Schwefelsäure. Erhitzt man m-Bromtoluoldiazoniumsulfat, so entsteht statt Bromkresol *m-Bromtoluol*[4]. Ebenso erhält man aus der Diazoverbindung des Dibromphenetidins $C_6H_2 \overset{(1)}{(OC_2H_5)} \overset{(2)}{NH_2} \cdot \overset{(3)}{Br} \cdot \overset{(5)}{Br}$ nicht das zugehörige Phenol, sondern *Dibromphenetol*[5]. Dibrombenzoldiazoniumsulfat $C_6H_3 \cdot \overset{(2)}{Br} \cdot \overset{(6)}{Br} \cdot (N_2 \overset{(1)}{S}O_4H)$ gibt beim Erhitzen mit Wasser *m-Dibrombenzol*, nur durch Erhitzen mit Schwefelsäure vom Siedepunkte 150° entsteht das Dibromphenol[6].

Offenbar oxydiert der frei werdende Sauerstoff einen andern Teil der betreffenden Verbindungen. Übrigens findet diese Reduktion nicht bloß bei halogenierten Aminen, sondern auch bei andern statt. Die Diazoverbindung des Amidooxyaposafranons liefert beim Aufkochen nur *Oxyaposafranon*, während die Dioxyverbindung nur durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 230—250° unter Druck entsteht[7], und diazotiertes Amidofluoran wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *Fluoran* übergeführt, ebenso wie die Diazoverbindung des Isodiaminofluorans[8].

XXIII. Reduktion von Schwefelverbindungen.

---

[1] Vorländer und Meyer, A. 320, 122 (1902).
[2] v. Pechmann und Nold, B. 31, 560 Anm. (1898).
[3] Mai, B. 35, 162 (1902). [4] Wroblewsky, A. 168. 158 (1873).
[5] Möhlau und Oehmichen, J. pr. 24, 482 (1881).
[6] Heinichen, A. 253, 280 (1889). [7] O. Fischer u. Hepp, B. 29, 369 (1896).
[8] R. Meyer und Friedland, B. 32, 2109 (1899).

. Reduktion von Sulfosäuren zu Sulfinsäuren, Merkaptanen und Kohlenwasserstoffen.

Sulfonsäuren lassen sich leicht zu Sulfinsäuren reduzieren, wenn man sie n Form ihrer Sulfochloride mit einer konzentrierten Lösung von **Natriumsulfit** unter Zusatz von etwas Natronlauge behandelt, ev. am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion darf dabei nicht sauer werden. Auch **arsenigsaures Natrium** wirkt ebenso. m-Nitrobenzolsulfochlorid z. B. geht nach der Gleichung

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2\,NaOH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$$

n *m-Nitrobenzolsulfinsäure* über [1]). Anthracensulfochlorid liefert *Anthracensulfinsäure* [2]).

Bequem ist auch die Reduktion der Sulfochloride durch **Zinkstaub.** Man trägt das Chlorid in einen gelinde erwärmten Brei von Zinkstaub (zwei- bis dreifache theoretische Menge) und Alkohol ein, behandelt dann das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Sodalösung, filtriert vom Ungelösten, dampft das Filtrat ein und entzieht das *sulfinsaure Salz* durch siedenden Alkohol. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt man die Säure durch Salzsäure [3]).

Auch in ätherischer Lösung kann die Reaktion bequem vorgenommen werden. Man erhitzt das Chlorid in der fünffachen Menge Äther mit einigen Kubikzentimetern Wasser und der dem Chlorid gleichen Menge Zinkstaub 1—2 Stunden am Rückflußkühler, filtriert das ausgeschiedene Zinksalz ab, wäscht es mit Wasser und zerlegt es wie oben durch Soda [4]). Auch kann man dem Produkt der Reaktion zwischen Sulfochlorid und Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser das sulfinsaure Zink durch siedendes Wasser entziehen und es durch Umkristallisieren aus Weingeist reinigen [5]).

Von anderen Reduktionsmitteln kann **Natriumamalgam** verwendet werden, das die Sulfochloride in ätherischer Lösung reduziert. Die über dem Quecksilber ausgeschiedene dicke Kruste wird in Wasser gelöst und die Sulfinsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Sulfosäure des Diphenyls läßt sich z. B. so in die Sulfinsäure überführen. Daneben nach der Gleichung

$$C_{12}H_9 \cdot SO_2Cl + H_2 = C_{12}H_{10} + SO_2 + HCl$$

entstandenes Diphenyl bleibt im Äther gelöst [6]).

Erhitzt man das Benzolsulfochlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Zusatz von etwas Quecksilberchlorid mit metallischem **Kalzium,** so erhält man ebenfalls *Benzolsulfinsäure*, in saurer Lösung entsteht *Thiophenol* [7]).

Zur Gewinnung von Merkaptanen verwendet man ebenfalls zweckmäßig das Sulfochlorid, das durch **Zinkstaub und Schwefelsäure** sehr glatt reduziert wird.

Darstellung eines Thiophenols aus dem Sulfochlorid. Man gibt 100 g Chlorid in einem Gemisch von 400 g Schwefelsäure, 1200 g Wasser und 200 g Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0°, läßt einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden und treibt das *Thiophenol* mit Dampf über. 80—85% Ausbeute [8]).

[1]) Limpricht, B. 25, 75, 3477 (1892); Gutmann, B. 42, 480 (1909).
[2]) Heffter, B. 28, 2263 (1895).
[3]) Otto und Schiller, B. 9, 1584 (1876); Otto, Rössing, Tröger, J. pr. 47, 5 (1893).
[4]) Ullmann und Pasdermadjian, B. 34, 1151 Anm. (1901).
[5]) Pauly, B. 10, 942 (1877). [6]) Gabriel und Deutsch, B. 13, 388 (1880).
[7]) Beckmann, B. 38, 904 (1905). [8]) Bourgeois, B. 28, 2319 (1895).

Auch **Zinn und Salzsäure** kann für die Gewinnung von Sulfhydrate
verwandt werden; Diphenyldisulfochlorid ist so z. B. in *Diphenyl-disulfhydra*
verwandelt worden [1]), Nitrotolylsulfochlorid in *Aminotolylmerkaptan* [2]).

Die Reduktion von Sulfonsäuren zu Kohlenwasser-stoffen gelingt besonders in der Naphtalinreihe gut, und zwar durch Ein-wirkung 4%igen **Natriumamalgams.** Sehr leicht wird hier die Sulfogrupp in der α-Stellung durch Wasserstoff ersetzt, in β-Stellung nicht oder erst be sehr langer Einwirkung, doch treten Nebenreaktionen ein. Naphtolsulfosäure werden in saurer, Naphtylaminsulfosäuren in alkalischer Lösung, unter Ein-leiten von Kohlensäure oder zeitweisem Neutralisieren reduziert.

α-Naphtalinsulfosäure gibt in saurer Lösung sofort Naphtalin un schweflige Säure, die β-Säure wird nicht angegriffen. Die Naphtolsulfosäur $C_{10}H_6\cdot\overset{(1)}{(OH)}\overset{(2)}{SO_3H}$ bleibt in saurer Lösung unverändert, die 1,4-Säure liefer glatt *Naphtol*, ebenso die 1,5- und 1,8-Säure, während 2,6- und 2,7-Säur beständig sind, 2,8-Säure dagegen wieder leicht zerfällt. Die Disulfo-säure $C_{10}H_5\begin{array}{l}-OH\ (1)\\-SO_3H\ (2)\\-SO_3H\ (4)\end{array}$ gibt die *1,2-Naphtolsulfosäure*, die Trisulfosäur

$$C_{10}H_4\begin{array}{l}OH\ \ (1)\\SO_3H\ (2)\\SO_3H\ (4)\\SO_3H\ (7)\end{array}\text{ gibt } \textit{Naphtoldisulfosäure 1, 2, 7.}$$

Die Naphtionsäure $C_{10}H_6\begin{array}{l}NH_2\ \ (1)\\SO_3H\ (4)\end{array}$, ebenso die 1,5- und 1,8-Säure liefer leicht und glatt *Naphtylamin*, während die 1,2-, 1,3- und 1,7-Säuren stab sind. Die Disulfosäure der Formel $C_{10}H_5\begin{array}{l}-NH_2\ \ (2)\\-SO_3H\ (4)\\-SO_3H\ (8)\end{array}$ wird glatt zu *Naphtylami* reduziert [3]).

Auch **Aluminiumamalgam** vermag unter Umständen solche Abspaltunge der Sulfogruppe zu bewirken, so wird Sulfozimtsäure dadurch in *Zimtsäur* übergeführt oder bei längerer Einwirkung in Hydrozimtsäure [4]).

2. Reduktion von Sulfinsäuren zu Disulfiden und Merkaptanen.

Erhitzt man Sulfinsäuren mit **Merkaptanen** im Rohr auf 110°, so ent-stehen glatt *Disulfide*

$$C_6H_5\cdot SO_2H + 3\,C_6H_5\cdot SH = 2\,C_6H_5\cdot S\cdot S\cdot C_6H_5 + 2\,H_2O;$$

wenn daher Sulfochloride mit wasserstoffliefernden Substanzen in der Hitz behandelt werden, so bilden sich auf Grund dieser Gleichung reichliche Menge von *Disulfiden*, während bei niedriger Temperatur *Sulfhydrate* entstehen [5]).

Auch **Schwefelwasserstoff** reduziert die Sulfinsäuren in verdünnte alkoholischer Lösung zu *Disulfiden* [6]).

---

[1]) Gabriel und Deutsch, B. 13, 390 (1883). [2]) Hess, B. 14, 489 (1884).
[3]) Friedländer und Lucht, B. 26, 3028 (1893). [4]) Moore, B. 33, 2014 (1900
[5]) Otto und Schiller, B. 9, 1589 (1876). [6]) Otto, J. pr. 37, 208 (1888).

Die nach Gattermann[1]) leicht zugänglichen Sulfinsäuren lassen sich ·icht durch **Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure** zu *Merkaptanen* ·eduzieren.

Reduktion einer Sulfinsäure zum Thiophenol. Die rohe Sulfinsäure wird in Vasser gelöst, mit der 4—5fachen Menge Zinkstaub versetzt und dann unter Einleiten von Vasserdampf die dem Zink äquivalente Menge 30%iger Schwefelsäure zufließen gelassen. ie Merkaptane gehen mit den Wasserdämpfen in guter Ausbeute über. Thioverbindungen er verschiedensten Art lassen sich so gewinnen, so Xylylmerkaptane, Thioguajakol, Äthoxy-hiophenole, Thiosalizylsäure, Thionaphtolsulfosäuren usw.[2]).

Die glatte Reduktion der Sulfinsäuren zu Merkaptanen durch Zink und alzsäure in der Kälte ist schon von Otto, Rössing und Tröger[3]) onstatiert worden. Ebenso lassen sich auch Sulfinsäureester zu Alkohol und lerkaptan reduzieren, während die Sulfone so nicht, auch nicht durch rauchende odwasserstoffsäure angegriffen werden[4]).

3. Reduktion von Sulfonen und Sulfoxyden zu Sulfiden.

Die gegen Reduktionsmittel ungemein beständigen Sulfone können durch ·rhitzen mit **Schwefel** zu Sulfiden reduziert werden. *Diphenylsulfid* ist so equem darstellbar, wenn man Diphenylsulfon mit einem Atom Schwefel erhitzt nd das gebildete Sulfid wiederholt durch Abdestillieren entfernt[5]).

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + S = (C_6H_5)_2 S + SO_2.$$

Zink und Schwefelsäure greift die Sulfone nicht an[6]), doch werden die ulfoxyde hierdurch zu Sulfiden reduziert, so geht z. B. Äthylsulfoxyd $(C_2H_5)_2 SO$ ı Äthylsulfid über[7]). In der aromatischen Reihe findet bei der Einwirkung on **Phosphorpentachlorid** unter gleichzeitiger Chlorierung Reduktion zum ulfid statt, Diphenylsulfoxyd gibt *Monochlordiphenylsulfid*[8]).

Die Disulfoxyde $R \cdot SO \cdot SO \cdot R$ lassen sich leicht durch Kochen mit **chwefliger Säure und etwas Jodwasserstoff** (1.96) zu *Disulfiden* $R \cdot S \cdot S \cdot R$ eduzieren[9]).

4. Reduktion von Disulfiden zu Merkaptanen.

Alle Disulfide, aliphatische wie aromatische, gehen durch naszenten Wasser-toff leicht in *Merkaptane*, durch Zinkstaub in *Merkaptide* über. Noch leichter. ıst augenblicklich, erfolgt die Reduktion aller Disulfide beim gelinden Erwärmen ıit **alkoholischer Schwefelkaliumlösung**, z. B.

$$(C_6H_5)_2S_2 + 2\,K_2S = 2\,C_6H_5 \cdot SK + K_2S_2$$

benso in der aliphatischen Reihe[10]). o-Dioxydiphenyldisulfid geht in alkalischer ösung z. B. durch **Natriumamalgam** in *Thiobrenzkatechin* über[11]). α,α'-Lutidyl-isulfid $C_7H_8N \cdot S \cdot S \cdot C_7H_8N$ wird in alkoholischer Lösung schon durch die ıildesten Reduktionsmittel zum Merkaptan reduziert, z. B. beim Einleiten von **chwefelwasserstoff**[12]).

---

[1]) Gattermann, B. 32, 1136 (1899). [2]) Gattermann, B. 32, 1147 (1899).
[3]) Otto, Rössing und Tröger, J. pr. 47, 96 (1893).
[4]) Otto und Rössing, B. 18, 2493 (1885); 19, 1224 (1886).
[5]) Krafft und Vorster, B. 26, 2815 (1893). [6]) Otto, A. 145, 37 (1868).
[7]) Saytzew, A. 144, 153 (1867). [8]) Michaelis u. Godchaux, B. 24, 763 (1891).
[9]) Hinsberg, B. 41, 4294 (1908). [10]) Otto, B. 19, 3129 (1886).
[11]) Haitinger, M. 4, 170 (1883).
[12]) Marckwald, Klemm und Trabert, B. 33, 1566 (1900).

XXIV. Reduktion von Phosphor- und Arsenverbindungen.

1. Reduktion von primären Verbindungen des 5- und 3-wertigen Phosphors und Arsens.

Phosphinsäuren sind bisher nicht zu niederen Reduktionsstufen reduzierbar, sie entstehen zuweilen sogar bei Gegenwart sehr starker Reduktionsmittel. Erhitzt man Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180°, so bildet sich dabei *Dibenzylmethanphosphinsäure*[1] $(C_7H_7)_2 \cdot CH \cdot PO(OH)_2$. Ähnlich entsteht die Benzylphosphinsäure[2] $C_7H_7 \cdot PO(OH)_2$ bei der Reduktion des Benzaldehyds mittels Phosphoniumjodids.

Dagegen sind die phosphinigen Säuren der aliphatischen wie aromatischen Reihe durch sich selbst zu *Phosphinen* reduzierbar, indem ein Teil auf Kosten des andern zur Phosphinsäure oxydiert wird.

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5 \cdot PO(OH)_2 + C_6H_5 \cdot PH_2$$

Man zersetzt das primäre Chlorphosphin, z. B. Phenylchlorphosphin $C_6H_5 \cdot PCl_2$ durch überschüssigen Alkohol, verjagt den Alkohol im Kohlensäurestrom und erhitzt dann mit direkter Flamme weiter. Vom Destillat hebt man die obere, etwas benzolhaltige Schicht ab und fraktioniert das *Phenylphosphin* im Kohlensäurestrom[3]). Das dem Azobenzol entsprechende Phosphobenzol ist durch Reduktionsmittel nicht zum Phosphin reduzierbar[4]).

Im Gegensatz zu den Phosphinsäuren sind die Arsinsäuren direkt oder auf Umwegen zu verschiedenen Reduktionsprodukten reduzierbar. Zunächst gehen die Phenylarsinsäuren bei mehrstündigem Erhitzen mit **phosphoriger Säure** auf 180° in Verbindungen der *Arsenobenzol*reihe über[5]).

$$C_6H_5AsO(OH)_2 \longrightarrow C_6H_5As : AsC_6H_5$$

Nitrophenylarsinsäure (10 g) wird mit Wasser und 40 g kristallisierter phosphoriger Säure 12 Stunden auf 115° im Rohr erhitzt. Der abgeschiedene gelbe Körper, *Dinitroarsenobenzol*, wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet (6,5 g)[6]).

Die Reduktion der Nitrogruppe in der genannten Säure gelingt nicht mit Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (Michaelis und Lösner), wohl aber durch 20stündiges Behandeln mit 4%igem **Natriumamalgam** in methylalkoholischer Lösung bei 50—60°. Die entstehende *Aminophenylarsinsäure* ist verschieden vom Atoxyl[7]).

Bei der Reduktion mit **Schwefelwasserstoff** in ammoniakalischer Lösung wird eine Verbindung des dreiwertigen Arsens gebildet, Aminophenylarsensulfid, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$[6]) dieses läßt sich nach neueren Beobachtungen durch Kupferoxyd entschwefeln und wird dann gleichzeitig dadurch beim Erhitzen wieder oxydiert zu *m-Aminophenylarsinsäure*[8]).

---

[1]) Michaelis und Flemming, B. 34, 1292 (1901); vgl. Gräbe, B. 7, 1627 (1874).
[2]) Litthauer, B. 22, 2144 (1889).
[3]) Michaelis und Köhler, B. 10, 808 (1877); Guichard, B. 32, 1575 (1899).
[4]) Dieselben, B. 10, 813 (1877).
[5]) Michaelis und Schulte, B. 15, 1952 (1882).
[6]) Michaelis und Lösner, B. 27, 268 (1894); Michaelis, A. 320, 294 (1902).
[7]) Bertheim, B. 41, 1657 (1908). [8]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 206344 (1909).

Erhitzt man Phenylarsinsäure mit **Jodwasserstoffsäure,** so scheint das Jodid $C_6H_5 \cdot AsJ_2$ zu entstehen[1]).

Die Reduktion der Nitrophenylarsinsäure zur *nitrophenylarsinigen* Säure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ ist auf folgendem Wege bewirkt worden. Man stellt zunächst nach dem obigen Verfahren das Dinitroarsenobenzol dar und behandelt dies mit einer ungenügenden Menge des Tetrachlorids $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4$, das man aus dem Arsenobenzol durch Chlorieren in Chloroform erhält. Filtriert man dann, so bleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms das *Nitrophenylchlorarsin* zurück.

$$(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot As \cdot)_2 + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4 = 2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2,$$

das sich in Alkalien glatt auflöst und aus dessen Lösung durch verdünnte Salzsäure *nitrophenylarsinige Säure* ausfällt[2]).

Die Karboxylderivate der Phenylarsinsäuren, z. B. die Benzarsinsäuren $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, sind (ebenso wie die sekundären und tertiären Verbindungen, Dibenzarsinsäure und Tribenzarsinsäure) direkt, z. B. durch **Jodwasserstoff,** zu arsinigen Säuren reduzierbar.

Reduktion der Benzarsinsäure zu benzarsiniger Säure. Man trägt Benzarsinsäure z. B. in konzentrierte Jodwasserstoffsäure ein und erhitzt unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor, bis die Jodfärbung verschwunden ist. Der entstandene gelbe Niederschlag von Benzarsenjodür $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsJ_2$ wird zu einer Sodalösung gegeben, die man nach eingetretener Lösung der Substanz durch Salzsäure fällt. Man erhält die *benzarsinige Säure* $COOH \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ in farblosen Kristallen[3]).

Analog werden die sekundären und tertiären Benzarsinsäuren reduziert zu *di-* und *tribenzarsiniger Säure*

$$As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_2 \\ O \cdot OH\end{matrix} \rightarrow As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_2 \\ OH\end{matrix}; \quad As\begin{matrix}(C_6H_4 \cdot COOH)_3 \\ (OH)_2\end{matrix} \rightarrow As\,(C_6H_4 \cdot COOH)_3$$

Die letztere Säure entsteht am schwersten wegen der Schwerlöslichkeit der zu reduzierenden Verbindung in Jodwasserstoff[4]).

Auch die p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl) ist auffallend leicht direkt reduzierbar, und zwar entstehen je nach der Art des Reduktionsmittels verschiedene Verbindungen. Solche vom Typus $R \cdot AsO$ z. B. durch **Jodwasserstoffsäure** oder durch **schweflige Säure** in salzsaurer Lösung oder durch Erhitzen mit **Phenylhydrazin** in alkoholischer Lösung. Verbindungen vom Typus des Arsenobenzols durch **Zinnchlorür** in salzsaurer Lösung, wie das *Diaminoarsenobenzol* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ oder durch **Natriumhydrosulfit,** wie das *Arsenophenylglyzin* $(COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As :)_2$. Endlich läßt sich p-Aminophenylarsinoxyd durch **Natriumamalgam** weiter reduzieren zum *Dihydroxydiaminoarsenobenzol* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH) \cdot As(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$[5]).

Auch die Oxyphenylarsinsäure ist wie das Atoxyl zu verschiedenen Verbindungen reduzierbar. Jodwasserstoff, schweflige Säure und Phenylhydrazin reduzieren zu *Arsinoxyden*, die dann am besten durch Natriumamalgam in *Arsenophenole* übergehen. Letztere entstehen direkt aus den Arsinsäuren durch Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von Magnesia[6]).

Die aliphatischen wie aromatischen Arsinsäuren sind auch direkt reduzierbar zu *Arsinen*, und zwar durch **amalgamierten Zinkstaub** und Salzsäure. Man

[1]) La Coste, A. 208, 9 (1881). [2]) Michaelis u. Lösner, B. 27, 269 (1894).
[3]) La Coste, A. 208, 13 (1881). [4]) La Coste, A. 208, 30 (1881).
[5]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 206057 (1909).
[6]) Höchster Farbwerke, D.R.P. 206456 (1909).

verfährt in der aromatischen Reihe so, daß man das Kalziumsalz der Phenylarsinsäure mit dem amalgamierten Zinkstaub mischt, Wasser und Äther hinzugibt und am Rückflußkühler Salzsäure hinzutropfen läßt. Das *Phenylarsin* $C_6H_5 \cdot AsH_2$ ist dann in dem Äther enthalten.

Um Methylarsinsäure zu *Methylarsin* CH_3AsH_2 zu reduzieren, verfährt man ebenso, nur daß man zu dem Gemisch von methylarsinsaurem Natrium und Zinkstaub außer der Salzsäure ein gleiches Quantum Alkohol hinzugibt. Die entweichenden Gase werden in einer Kältemischung kondensiert, wobei alle Gummidichtungen zu vermeiden sind[1]). Ebenso wird Äthylarsin $C_2H_5 \cdot AsH_2$ dargestellt[2])

Von den aromatischen Verbindungen des dreiwertigen Arsens werden die Phenylarsenoxyde entweder durch **phosphorige Säure** oder durch **Natriumamalgam** zu *Arsenobenzolen* reduziert. Man setzt zu einer alkoholischen Lösung des Oxyds $C_6H_5 \cdot AsO$ einen Überschuß von kristallisierter phosphoriger Säure und erhitzt zum Sieden, wobei alsbald massenhafte Ausscheidung des *Arsenobenzols* erfolgt[3]). Das Dimethylanilinarsenoxyd $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ wird ebenso durch Natriumamalgam zum *Arsenodimethylanilin* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ reduziert[4]).

2. Reduktion sekundärer Phosphor- und Arsenverbindungen.

Von den sekundären Phosphorverbindungen erleidet die diphenylphosphinige Säure beim Erhitzen die gleiche Reduktion und Oxydation wie die phenylphosphorige Säure. Erwärmt man Diphenylphosphorchlorür mit Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre, so scheidet sich *Diphenylphosphin* ab und Diphenylphosphinsäure geht in Lösung[5])

$$2\,(C_6H_5)_2PCl \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_2P \cdot OH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO \cdot OH$$

Auch hier erfolgt bei den Arsenverbindungen die Reduktion leichter als in der Phosphorreihe. Diphenylarsinsäure und ihre Derivate, ebenso wie das Diphenylarsenoxyd $(C_6H_5)_4As_2O$ geben beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit **phosphoriger Säure** *Phenylkakodyl* $(C_6H_5)_4As_2$, das sich allmählich ausscheidet und beim Erkalten kristallinisch wird[6]).

Die Reduktion der Diarylarsinsäuren zu den entsprechenden Arsinen erfolgt ebenso leicht wie bei den primären Verbindungen. So ist mit Hilfe von **amalgamiertem Zink und Salzsäure** *Diphenylarsin* und aus der Diisoamylarsinsäure fast quantitativ das *Diisoamylarsin* $(C_5H_{11})_2AsH$ erhalten worden[7]).

In der aliphatischen Reihe gelingt die Reduktion ebenfalls, und zwar sowohl mit der Kakodylsäure wie mit dem Kakodylchlorid.

$$(CH_3)_2 \cdot AsO \cdot OH + 2\,H_2 = (CH_3)_2AsH + 2\,H_2O$$
$$(CH_3)_2AsCl + H_2 = (CH_3)_2AsH + HCl$$

Das *Dimethylarsin*, das erste bekannt gewordene Arsin, erhält man am besten durch Zutropfen einer alkoholischen Lösung des Chlorids zu granuliertem

---

1) Palmer und Dehn, B. 34, 3595 ff. (1901).
2) Dehn, Am. 33, 101 (1905); C. 1905, I 800.
3) Michaelis und Schulte, B. 14, 912 (1881).
4) Michaelis und Rabinerson, A. 270, 144 (1892).
5) Michaelis und Gleichmann, B. 15, 801 (1882).
6) Michaelis und Schulte, B. 15, 1954 (1882); Michaelis, A. 321, 148 (1902).
7) Dehn und Wilcox, Am. 35, 1 (1906).

etwas **platiniertem Zink**, das mit **Alkohol und Salzsäure** überschichtet ist. Das entweichende Gasgemisch wird durch Eis und Kochsalz kondensiert, wobei sich das bei 36—37° siedende Dimethylarsin kondensiert[1]).

3. Reduktion tertiärer Verbindungen.

Beim Behandeln von Triphenylarsinhydroxyd $(C_6H_5)_3 \cdot As(OH)_2$ mit **Schwefelwasserstoff** in alkoholischer Lösung wird es glatt in das Sulfid übergeführt, während Triphenylstibinhydroxyd durch Schwefelwasserstoff zum *Stibin* $(C_6H_5)_3Sb$ reduziert wird. Bringt man jedoch in die alkoholische Lösung des Arsinhydroxyds **Zinn** und versetzt allmählich mit der entsprechenden Menge **Salzsäure,** so erfolgt beim gelinden Erwärmen Reduktion zum *Triphenylarsin*, das sich beim Erkalten als allmählich erstarrendes Öl ausscheidet. Trinitrotriphenylarsinoxyd löst man in Eisessig und behandelt es ebenso, wobei es in *Triaminotriphenylarsin* übergeht[2]).

---

[1]) Palmer, B. 27, 1378 (1894); Dehn und Wilcox, Am. 35, 1 (1906).
[2]) Philips, B. 19, 1032 ff. (1886).

Tabellarische Übersicht der Reduktionsmittel.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Alkohole (Methyl-, Äthylalkohol usw.)	Methoxylierte Triphenylkarbinole → Triphenylmethane (bei Gegenwart von Salzsäure) 139. Benzaldehyd → Hydrobenzoin (Sonnenlicht) 145. CO → CHOH 148. Ketone → Pinakone (Sonnenlicht) 149. Reduktion der Chinone im Sonnenlicht 155. Rückbildung sek. Amine aus Nitrosaminen 219. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 238.
Alkoholisches Kali oder Natron (Alkoholate)	Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 227. 228. Nitrosoverbindungen → Azoxyverbindungen 228.
Aluminium	(+ Schwefelsäure): Anthrachinon → Anthranol 156. (+ Alkali): Allylalkohol → Propylalkohol 180.
Aluminiumamalgam *Darstellung* 151.	CO → CHOH 148. Aminoketone → Aminoalkohole 151. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 151. Diketone → Pinakone 153. COCl → CHO 168. Anhydride → Laktone 172. Oxalester → Glykolester 172. Hydrierung konjugierter Doppelbindungen 179. Reduktion α,β-ungesättigter Ketone zu bimolekularen Diketonen 182. Ungesättigte Ester → Gesättigte Ester 184. Jodide → Kohlenwasserstoffe 198. Ersatz von Halogen an Doppelbindungen durch Wasserstoff 207. Aromatische Hydroxylamine → Amine 219. Aliphatische Nitroverbindungen → Hydroxylamine 221. Nitrokörper → Oxime 222. $C(NO_2)_2 \rightarrow C(:NOH) \rightarrow CH \cdot NH_2$ 223. Pseudonitrole → Ketoxime 223. $NO_2 \rightarrow NHOH$ 223. Azo- → Hydrazoverbindungen 233. Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff 242.

Ameisensäure	Destillation von Kalziumformiat mit fettsauren Kalksalzen → Aldehyde 167. (+ Kupferdrehspäne): Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239.
Ameisensäure und schweflige Säure	siehe „**Schweflige Säure**".
Anilin	Nitrosamine → sekundäre Amine (Rückbildung) 219.
Arsenige Säure	Indigo → Leukoindigo 153. Dibromdinitromethan → Dinitromethan 201. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 229. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239. Sulfochloride → Sulfinsäuren 241.
Eisen	(+ Essigsäure oder Schwefelsäure): C(OH) → CH in den Chinabasen 140. (+ Essigsäure): Diketone → Ketonalkohole 152. (+ Essigsäure): Ungesättigte → gesättigte Aldehyde 181. (+ H_2SO_4): Ersatz des Halogens in halogenierten Basen durch Wasserstoff 204. (+ Essigsäure oder HCl): NO_2 → NH_2 212. Partielle Reduktionen von Nitrogruppen 213. (+ Alkali): NO_2 → NH_2 213. (+ Essigsäure): Aliphatische NO_2-Verbindungen → Amine 217. (+ Essigsäure): Rückbildung sekundärer Amine aus Nitrosaminen 219. (+ Alkali): Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 229. NO_2 → N:N 231. (Trocknes Erhitzen damit): Azoxy- → Azoverbindungen 231. (+ Alkali): Azo- → Hydrazoverbindungen 233. (+ Natronlauge): Spaltung von Azoverbindungen in Amine 237.
Eisensalze u. Alkali	s. Ferrosalze.
Elektrolytische Reduktion	s. Wasserstoff elektrolyt.
Ferrosalze *Wirkung* 214.	(+ Kalk): Indigo → Leukoindigo 153. (+ Baryt, Natronlauge oder Ammoniak): Reduktion empfindlicher Nitroverbindungen zu Aminen 214. Nitroaldehyde → Aminoaldehyde 214, 215. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinderivate 235.
Formaldehyd	Nitrosodimethylanilin → Azoxydimethylanilin 228.
Glukose	s. Traubenzucker.
Hydrazin	Nitrokörper → Amine 216. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239.
Hydrazoverbindungen	Nitro- → Azoxyverbindungen 230.
Hydroschweflige Säure und Salze *Darstllg., Eigenschaften u. Wirkungswert* 154.	Benzil → Benzoin 152. Indigo → Leukoindigo 153. Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen 155. Anthrachinon → Oxanthranol 155. Nitrokörper → Amine 216. Nitrosophenole → Aminophenole 216. Aliphatische Nitroverbindung → Amine 218. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 236, 237. Azoverbindungen → Hydrazoverbindungen 237. p-Aminophenylarsinsäure → Arsenobenzol 245. Oxyphenylarsinsäure → Arsenophenol 245.
Hydroxylamin	Reduktion der Chinone 155. Hydroxylaminosäuren → Aminosäuren 220. Pseudonitrole → Ketoxime 223. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239.

Indigweiß Halogenindigo → Leukohalogenindigo 154.

Jodwasserstoffsäure *Eigenschaften u. Darstellung* 135. CH_2OH → CH_3 135. $CHOH$ → CH_2 137. Oxyfettsäuren → Fettsäuren 138. C(OH) → CJ → CH 139. Fluorane → Hydrofluoransäuren 140. Isatinchlorid → Indigo 159. Ketonsäuren → Oxysäuren → Fettsäuren 161. Bernsteinsäure → Buttersäure ($COOH$ → CH_3) 175. Ungesättigte → Gesättigte Säuren 185. Benzol → Methylpentamethylen 185. Jodhexamethylen → Methylpentamethylen 185. Halogenalkyle → Kohlenwasserstoffe 199. Jodfettsäuren → Fettsäuren 200. Jodbenzolkarbonsäuren → Benzolkarbonsäuren 200. (+ Phosphoniumjodid): Halogenierte Purine → halogenfreie Purine 205. Spaltung zwischen C und C 208. Oxyaminoketone → Aminoketone 220. Phenylarsinsäure → Phenylarsenjodür 245. p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 245.

Jodwasserstoff und Phosphor CH_2OH → CH_3 135, 192. $CHOH$ → CH_2 137, 160. Glukonsäure → Kapronsäure. Oxysäuren → Fettsäuren 138. Hydroaromatische Oxysäuren → Hydroaromatische Säuren 139. Aminooxysäuren → Aminosäuren 139. C(OH) → CH in Alkoholsäuren 140. CHO → $CHCl_2$ → CH_3 145. Chinone → Hydrochinone 155. Anthrachinon → Anthranol 156. Flavanthren → Flavanthrinhydrat 157. CO → CCl_2 → CH_2 160. CO → CH_2 160, 161. Indanthren → Anthrazin 164. $COOH$ → CH_3 175. Olefine → Paraffine 177, 178. Ungesättigte → Gesättigte Säuren 184. Hydrierung des Anthracens 186, des Phenanthrens 186, Tetrahydrochinolins 187, Karbazols 187. Pyrrolin → Pyrrolidin 193. Halogenalkyle → Kohlenwasserstoffe 199. Ersatz des Halogens in Basen durch Wasserstoff 204. Spaltung zwischen C und C 208. Dibenzylketon → Dibenzylmethanphosphinsäure 244. Benzarsinsäure → Benzarsinige Säure 245.

Jodwasserstoff u. schweflige Säure Azokörper → Hydrazokörper → Benzidine 233. Disulfoxyde → Disulfide 243.

Kalihydrat CHO → $CH_2OH(COOH)$ 145.

Kalzium (+ Alkohol): Sulfochloride → Merkaptane 241.

Kupfer Thiobenzophenon → Tetraphenyläthylen 158. (+ H_2SO_4): α-Dianthrachinonyl → Helianthron 159.

Kupferwasserstoff Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 240.

Kupferzinkpaar (verkupfertes Zink) *Darstellung* 176. Aromatische Acetylenverbindungen → Styrole 176. $C:C\cdot C:C$ → $CH:CH\cdot CH:CH$ bez. $C:C\cdot CH:CH$ 176. Pinakonbildungen bei der Reduktion α,β-ungesättigter Aldehyde 144. Jodide → Kohlenwasserstoffe 198. Elimination benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 203.

Magnesium Halogenverbindungen → Organomagnesiumverbindungen → Kohlenwasserstoffe u. a. 170, 199.

Magnesiumamalgam o-Oxysäuren → o-Oxyaldehyde 168.

Merkaptane Sulfinsäuren → Disulfide und Sulfhydrate 242.

Natrium Entziehung benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 203.

benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 202. Spaltung zwischen C und C 208. Nitrophenylarsinsäure → Aminophenylarsinsäure 216. (+ Aluminiumsulfat): Aliphatische Nitrokörper → Hydroxylamine 221. Nitrokörper → Oxime 222. Nitrolsäuren → Azaurolsäuren 223, 231. Nitroverbindungen → Azoxyverbindungen 229. NO_2 → N:N 230. N:N → NH · NH 233. Normale und Iso-diazotate → Phenylhydrazine 235. Benzaldazin → Dibenzylhydrazin 237. Sulfochloride → Sulfinsäuren 241. Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff 242. Disulfide → Merkaptane 243. Nitrophenylarsinsäure → Amino-säure 244. p-Aminophenylarsinoxyd → Dihydroxydiaminoarsenobenzol 245. Oxyarsinoxyde → Arsenophenole 245. Arsinoxyde → Arsenobenzole 246.

Natriumamalgam (in saurer Lösung) | CH_2OH → CH_3 136. Laktone und Oxysäuren → Fettsäuren 138. CHO → CH_2OH 143. Aminoaldehyde → Aminoalkohole 144. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 151. Pentonsäuren, Hexonsäuren u. a. → Pentosen, Hexosen u. a. 169. Aminosäureester → Aminoaldehyde 169. Imidoäther → Aldehyde 169. COCl → CH_2OH 171. Anhydride → Laktone 172. Säureamide → Alkohole 173. Amidine → Amine 173. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 181. α, β-ungesättigte Ketone → Bimolekulare Diketone 182. Reduktion des Phlorogluzins und Resorzins 189. Phenylhydrazone → Primäre Amine 195. Oxime → Primäre Amine 196. Hydroxylamine → Amine 220.

Natriumammonium | Acetylen → Äthylen 176.

Natriumdisulfid | s. Schwefelnatrium.

Natriumhydrosulfit | s. Hydroschweflige Säure.

Natriumsulfhydrat | s. Schwefelnatrium.

Natriumsulfit | s. Schwefligsaure Salze.

Nickel | s. Wasserstoff.

Palladium | s. Wasserstoff und Zinkpalladium.

Phenylhydrazin *Wirkung* 216, *Darstellung* 231. | Alloxan → Alloxantin 149. Reduktion der Chinone 155. Nitro- und Nitrosoverbindungen → Amine 216. NO_2 → NHOH 225. Nitrosodimethylanilin → Azoxydimethylanilin 228. Azo- → Hydrazoverbindungen 233. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 237. p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 245.

Phosphoniumjodid *Darstellg., Eigenschaften* 186. | (s. auch Jodwasserstoff). Benzolhomologe → Hydrierte Benzole 186. Benzaldehyd → Benzylphosphinsäure 244.

Phosphor (amorph.) | (+ Wasser oder Säure): Nitroverbindungen → Amine 217. (+ Alkali): Nitroverbindungen → Azoxy-, Azo-, Hydrazobenzole 217. (+ HCl unter Druck): Nitrobenzol → p-Chloranilin 217.

Phosphorige Säure	Phenylarsinsäure → Arsenobenzol 244. Phenylarsenoxyde → Arsenobenzole 245. Diphenylarsinsäure (Diphenylarsenoxyd) → Phenylkakodyl 246.
Phosphortribromid	Pyrazolone → Pyrazole 166. Desoxybenzoin → Stilben ($CO \cdot CH_2$ → $CH : CH$) 166. o-Oxydiphenylessigsäurelakton → Phenylkumaron 166. Karbostyril → Chinolin 167.
Phosphortrisulfid u. -pentasulfid *Darst.* 142, 166.	Phenole → Kohlenwasserstoffe 141. Bernsteinsäureanhydrid → Thiophen 165. Pyrazolone → Pyrazole 166. Triazolone → Triazole 166.
Phosphorpentachlorid	Diphenylsulfoxyd → Monochlordiphenylsulfid 243.
Platin	s. Wasserstoff.
Salzsäure	Rückbildung sekundärer Amine aus Nitrosaminen 219.
Schwefel	Sulfone → Sulfide 243.
Schwefelalkali	(Schwefelkalium): Disulfide → Merkaptane 243. (Schwefelnatrium): Indophenole → Diphenylamine 157. NO_2 → NH_2 210. Nitro- → Azoxyverbindungen 229.
Darstellung → *u. Best.* 210.	(Natrium- oder Kaliumsulfhydrat): NO_2 → NH_2 210. Partielle Reduktionen 210. Pseudonitrole → Ketoxime 223.
Darstell. 210 →	(Natriumdisulfid Na_2S_2): NO_2 → NH_2, auch partielle Reduktionen 210. Nitro- → Azo- und Azoxyverbindungen 230.
Schwefelammonium	Dinitrofluoran → Dinitrohydrofluoransäure 140. Karbindigo → Leukokarbindigo 155. Isatinchlorid → Indigo 159. Isatinanilid → Indigo 160. Bromdinitromethan → Dinitromethan 201. NO_2 → NH_2 209. Partielle Reduktionen von Polynitrokörpern 209, 210. NO_2 → NHOH 224. Azo- → Hydrazoverbindungen 233. Tetrazoliumsalze → Formazylverbindungen 238.
Schwefelmetalle	(Schwefeleisen, Schwefelzink u. a. + Natronlauge): Nitro- → Azoxyverbindungen 229.
Schwefelsesquioxyd	(+ Schwefelsäure): NO_2 → NHOH 225.
Schwefelwasserstoff	CO → CHOH 148. Alloxan → Alloxantin 149. Chinone → Hydrochinone 155. Nitroaldehydrazone → Arylhydrazoaldoxime 222. Sulfinsäuren → Disulfide 242. Disulfide → Merkaptane 243. Nitrophenylarsinsäure → Aminophenylarsensulfid 244. Triphenylstibinhydroxyd → Triphenylstibin 247.
Schweflige Säure	Chinone → Hydrochinone 155. Azo- → Hydrazoverbindungen → Benzidine 233. p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinsäure → p-Amino-(p-Oxy-)phenylarsinoxyd 245.
Schweflige Säure u. Ameisensäure	(= Hydroschweflige Säure): Indigosulfosäure → Leukoindigosulfosäure 155. Nitrokörper → Amine 216.
Schweflige Säure	+ **Jodwasserstoff** s. Jodwasserstoff.
Schwefligsaure Salze	Diazoniumsalze → Hydrazine 234. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinverbindungen 235. Sulfochloride → Sulfinsäuren 241.

Titantrichlorid u. -sulfat	Indigo $\rightarrow$ Leukoindigo 154. Thioindigorot $\rightarrow$ Leukoverbindung 154. Ungesättigte Säuren $\rightarrow$ Gesättigte Säuren 185. NO_2 $\rightarrow$ NH_2 217. Dinitro- $\rightarrow$ Nitroaminoverbindungen 217. Spaltung von Azoverbindungen in Amine 237.
Traubenzucker	(+ Alkali): Indigo $\rightarrow$ Leukoindigo 153. NO_2 $\rightarrow$ NHOH 225.
Unterphosphorige Säure	Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 240.
Wasserstoff und Katalysatoren	
1. Nickel	CHO $\rightarrow$ CH_2OH 143. CO $\rightarrow$ CHOH 147. CO $\rightarrow$ CH_2 152, 161. Diketone $\rightarrow$ Glykole 152, 153. Phtalsäureanhydrid $\rightarrow$ Phtalid 172. Nitrile $\rightarrow$ Amine 174. Acetylen $\rightarrow$ Äthan 176. CH:CH $\rightarrow$ $CH_2 \cdot CH_2$ 178. Ungesättigte Ketone $\rightarrow$ Gesättigte Ketone 183. Ungesättigte Ester $\rightarrow$ Gesättigte Ester 184. Ungesättigte Säuren $\rightarrow$ Gesättigte Säuren 184. Hydrierung des Benzols und seiner Derivate zu Zyklohexanen 187, des Naphtalins, Anthracens 187, Anilins, Naphtylamins 188, Phenols zu Zyklohexanol und Zyklohexanon 188, 189. Phenole $\rightarrow$ Benzol 189. Pyrrol $\rightarrow$ Pyrrolidin 193. Indol $\rightarrow$ o-Toluidin 193. Furfurol $\rightarrow$ Methylfuran, Tetrahydromethylfuran und Methylpropylkarbinol 193. Furan $\rightarrow$ Tetrahydrofuran und Butylalkohol 193. Ersatz des Halogens in Benzolderivaten durch Wasserstoff 201. Nitrobenzol $\rightarrow$ Anilin (Hexahydroanilin) 215. NO_2 (aliphatisch) $\rightarrow$ NH_2 215.
2. Kupfer	Acetylen $\rightarrow$ Äthan 176. CH:CH $\rightarrow$ $CH_2 \cdot CH_2$ 178. Hydrierung endständiger Äthylenbindungen 178. Nitrokörper $\rightarrow$ Amine (Azoverbindungen) 215.
3. Metalle im allgemeinen	(Blei, Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Silber): COOH $\rightarrow$ CHO 168.
4. Palladium	Ungesättigte Säuren $\rightarrow$ Gesättigte Säuren 185.
5. Platin *Darstellung von Platinschwarz* 180.	Acetylen $\rightarrow$ Äthan 176. Olefine $\rightarrow$ Paraffine 177. Ungesättigte Alkohole $\rightarrow$ Gesättigte Alkohole 180. Ungesättigte Säuren $\rightarrow$ Gesättigte Säuren 184. Phenanthren $\rightarrow$ Dihydrophenanthren 187. Benzoësäure $\rightarrow$ Hexahydrobenzoësäure 190.
Wasserstoff, elektrolytisch	Benzaldehyd $\rightarrow$ Hydrobenzoin 145. Ketone $\rightarrow$ Pinakone 149. $CO \cdot NH$ $\rightarrow$ $CH_2 \cdot NH$ 163. Oxalsäure $\rightarrow$ Glyoxylsäure 168. Oxalsäure $\rightarrow$ Glykolsäure 172. COOR $\rightarrow$ $CH_2 \cdot O \cdot R$ 173. Säuren $\rightarrow$ Alkohole 173, 174. Acetylen $\rightarrow$ Äthylen $\rightarrow$ Äthan 176. Ungesättigte $\rightarrow$ Gesättigte Säuren 184. Hydrierung des Pyridins 191. Reduktion von Oximen und Hydrazonen $\rightarrow$ Amine 198. Aliphatische NO_2-Verbindungen $\rightarrow$ NHOH- und NH_2-Verbindungen 221. Nitrokörper $\rightarrow$ Aminophenole 226. Aromatische Nitrokörper $\rightarrow$ Hydroxylamine 226. Nitroverbindungen $\rightarrow$ Chloraniline 226. Nitroverbindungen $\rightarrow$ Azoxyverbindungen 229. NO_2 $\rightarrow$ N:N 231. Nitro- $\rightarrow$ Hydrazoverbindungen 232.

Wasserstoff, elektrolytisch, u. Katalysatoren	
1. Blei	(Metallisch oder in alkalischer Lösung): Nitro- → Azokörper 231. Nitro- → Hydrazoverbindungen 232.
2. Kupfer	NO_2 → NH_2 215.
3. Titansalze	$NO_2(NO)$ → NH_2 217. Azoverbindungen → Hydrazoverbindungen → Benzidine 234.
4. Vanadintrioxyd	Azo- → Hydrazoverbindungen → Benzidine 234.
5. Zinksalze	NO_2 → NH_2 215.
6. Zinn	Nitrobenzole → Amine 215. Dinitrokörper → Diamine 215. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 236.
Zink (Zinkstaub, Zinkspäne) *Wertbestimmung* 213.	Kuminalkohol → Zymol 136. Tertiäre Alkohole → Kohlenwasserstoffe 139. Phenole → Kohlenwasserstoffe 141. Flavanthren → Flavanthrin 157. Benzophenon → Tetraphenyläthylen 158. Phtalsäureanhydrid → Diphtalyl 159. Anthrachinon → Anthrazen 164. Alizarin → Anthracen 164. Dioxynaphtochinon → Naphtalin 164. Chinone → Kohlenwasserstoff 164. Indanthren → Anthrazin 164. $CO \cdot CH_2$ → $CH:CH$ 165. $CO \cdot NH$ → $CH:N$ 165. Jodide → Kohlenwasserstoffe 199. Herausnahme benachbarter Halogenatome 202, 203. Jodpurine → Purine 205. Halogenpyrimidine → Pyrimidine 205. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 206. Spaltung zwischen C und C 207. NO_2 (aliphatisch) → $NHOH$ 221. NO_2 → $:NOH$ 222. NO_2 (aromatisch) → $NHOH$ 223, 224. $N:N$ → $NH \cdot NH$ 233. Spaltung von Azoverbindungen zu Aminen 235. Sulfochloride → Sulfinsäuren 241. Disulfide → Merkaptide 243.
Zinkstaub und Acetanhydrid	Indigo → Diacetylindigweiß 154. Anthrachinon → Diacetyloxanthranol u. a. 156. Flavanthren → Flavanthrin 157.
Zinkstaub und Acetylchlorid	Benzaldehyd → Hydrobenzoinacetat 145. Fluorenon → Dibiphenylenäthylen nebst Pinakonacetat 158.
Zinkstaub u. Alkali (auch alkoholisches Alkali, Natriumäthylat, Kalk)	Phtaleïne → Phtaline 139, 140. Fluoran → Hydrofluoransäure 140. CO → CHOH 147, 148. Ketone → Pinakone 149. Pyridylketone → Pyridylalkohole 151. Indigo → Indigweiß 153. Anthrachinon → Oxanthranol 155. Flavanthren → Di-, Tetra-, Hexahydroflavanthrenhydrat 157. Thioanilide → Aldehyde 170. α,β-ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 181. Ersatz des Halogens in Säuren durch Wasserstoff 201. Jodthioxen → Thioxen 204. NO_2 → NH_2 213. Isonitrokörper → Oxime 222. NO_2 → $N:N$ 230, 231. Norm. und Iso-diazotate → Phenylhydrazine 235. Aliphatische Diazoverbindungen → Hydrazinderivate 235.
Zinkstaub und Ammoniak	CO → CHOH 148. Anthrachinon → Dihydroanthranol → Anthracen und Analoga 156, 165. Alizarin → Dioxanthranol 157. CO → CH_2 162. NO_2 → $NHOH$ 225. NO_2-verbindungen → Azoxykörper 229.

Zinkstaub und Bisulfit	s. Hydroschweflige Säure.
Zinkstaub u. Chlorkalzium oder Chlorammonium	Indigo → Leukoindigo 154. NO_2 → NHOH 224.
Zink und Eisessig oder Essigsäure	Triphenylkarbinol → Triphenylmethan 139. Oxythionaphten → Thionaphten 141. CHO → CH_2OH 143, 145. Osone → Ketonzucker 144. Fettaromatische und aromatische Ketone – Pinakone 149, 152. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 152. Diketone → Ketonalkohole 152, – Pinakone 153. Xanthon → Dixanthylen 158. Dimethylaminobenzophenon → Pinakon 158. Säureanhydride → Laktone 171. COOH → CH_3 in der Pyridinreihe 175. Aromatische Acetylene → Styrole 176. Phenylpropiolsäure → Zimtsäure 176. Acetylendikarbonsäure → Bernsteinsäure 176. Ungesättigte Ketone → Gesättigte Ketone 181. Pyrrol → Pyrrolin 192. Phenylhydrazone → Primäre Amine 195. Oxime → Primäre Amine 197. Herausnahme benachbarter Halogenatome ohne Ersatz 202, 203. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen durch Wasserstoff 207. Reduktion von Dinitrokörpern zu Oximen und Aminen 218. Nitrosamine → Hydrazine 218. Nitramine → Hydrazine 218, 219. NO_2 (aliphatisch) → NHOH 221. NO_2 → :NOH 222. NO_2 → NHOH 225. Diazoniumsalze → Hydrazine 234. Diazoamidoverbindungen – Hydrazine 235. Benzaldazin → Dibenzylamin 237.
Zinkstaub und Jodwasserstoff	(+ Eisessig): CHOH → CHJ → CH_2 137. Aminoaldehyde – Aminoalkohole 144. Aminoketone → Aminoalkohole 150. (+ Eisessig): Jodide → Kohlenwasserstoffe 199. Ersatz des Halogens in halogenierten Basen 206.
Zink u. Salzsäure	CHOH → CH_2 bei Ketonalkoholen 137, 157. m-Nitrobenzaldehyd → m-Toluidin 146. Ketonsäuren → Alkoholsäuren 152. COCl – CH_2OH 171. Nitrile → Amine 174. Bromhexamethylen → Hexamethylen 185. Homologe Pyrrole → Pyrroline 192. Indole → Hydroindole 193. Oxime → Amine 196. Partielle Reduktion von Polyhalogenverbindungen 201. Ersatz des Halogens in Basen durch Wasserstoff 204. Ersatz des Halogens an Doppelbindungen 207. NO_2 – NH_2 210. Nitrobenzole → Chlorhaltige Basen 212. Hydroxylamine → Amine 220. Sulfinsäuren → Thiophenole 243.
Zink u. Schwefelsäure	α-Diketone → Ketonalkohole 152. Aromatische Ketone → Kohlenwasserstoffe 161. α,β-ungesättigte Säuren → Gesättigte Säuren 183. NO_2 → NHOH 225. Formazylwasserstoff → Phenylhydrazin + Formylphenylhydrazid 238. Sulfochloride → Merkaptane 241. Sulfinsäuren → Thiophenole 243. Sulfoxyde → Sulfide 243. Disulfide → Merkaptane 243.

Zinkamalgam	(+ Aluminiumsulfat): $NO_2 \rightarrow NHOH$ 224. Primäre Arsinsäuren $\rightarrow$ Arsine 245. Sekundäre Arsinsäuren $\rightarrow$ Sekundäre Arsine 246.
Zinkpalladium *Darstellung und Verwendung* 199.	$CHOH \rightarrow CHJ \rightarrow CH_2$ 137. Jodide $\rightarrow$ Kohlenwasserstoffe 199.
Zinkplatin	(+ Alkohol und Säure): Dimethylchlorarsin $\rightarrow$ Dimethylarsin 247.
Zinn und Säure *Wirkungswert* 211.	Triphenylkarbinol $\rightarrow$ Triphenylmethan 139. Anthrachinon $\rightarrow$ Anthranol 156. Dimethylaminobenzophenon $\rightarrow$ Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen 158. Analoga 159. Anthrachinon $\rightarrow$ Anthrachinonpinakon $\rightarrow$ Bianthryl 159. α-Dianthrachinonyl $\rightarrow$ Helianthron 159. β-Naphtochinon $\rightarrow$ Dinaphtyldihydrochinon 160. Analoge Reduktion des amphi-Naphtochinons 160. Indole $\rightarrow$ Hydroindole 193. Ersatz des Halogens in Basen durch Wasserstoff 204. $NO_2 \rightarrow NH_2$ 210, 211. Nitrosamine $\rightarrow$ Sekundäre Amine 219. Dimethylanilinoxyd $\rightarrow$ Dimethylanilin 220. $C(NO_2)_2 \rightarrow C:NOH$ und $CH \cdot NH_2$ 222. Nitrolsäuren $\rightarrow$ Fettsäuren 223. Azoxy- $\rightarrow$ Azoverbindungen 232. Sulfochloride $\rightarrow$ Merkaptane 242. Triphenylarsinhydroxyd $\rightarrow$ Triphenylarsin 247.
Zinnchlorür *Wirkungswert* 211.	Alloxan $\rightarrow$ Dialursäure 148, — Alloxantin 149. Benzoin $\rightarrow$ Hydrobenzoin 157. Benzil $\rightarrow$ Hydrobenzoin 157. Isonitrosoketone $\rightarrow$ Aminoketone 197. Partielle Reduktion von Nitrogruppen in Polynitroverbindungen 209. $NO_2 \rightarrow NH_2$ 211, 212, 217. (In Eisessig): $NO_2 \rightarrow NH_2$ 211. Nitrobenzole $\rightarrow$ Chlorhaltige Basen 212. Aliphatische Nitroverbindungen $\rightarrow$ Hydroxylamine 217, 221. Primäre und sekundäre Nitrokörper $\rightarrow$ Oxime (Aldehyde, Ketone) 221. Nitro- $\rightarrow$ Azoxyverbindungen 230. Diazoniumsalze $\rightarrow$ Phenylhydrazine 234. (In ätherischer Lösung): Diazobenzolimid $\rightarrow$ Phenyltriazen 235. Spaltung von Azokörpern zu Aminen 235, 236. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239. p-Aminophenylarsinsäure $\rightarrow$ Diaminoarsenobenzol 245.
Zinnoxydulnatron	$C(OH) \rightarrow CH$ in Anthrachinonderivaten 142. Indigo $\rightarrow$ Indigweiß 153. $NO_2 \rightarrow NHOH$ 224. Nitro- $\rightarrow$ Azoverbindungen 230, 231. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 239

Zerlegung optisch inaktiver Körper in ihre aktiven Komponenten[1])

bearbeitet von

Dr. R. Krauss,

Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Mit 1 Abbildung.)

Zur Zerlegung optisch inaktiver Körper (Razemkörper)[2]) in ihre ktiven Komponenten sind bis jetzt drei Methoden bekannt:

I. Spaltung durch Kristallisation;
II. Spaltung vermittels optisch aktiver Verbindungen;
III. Spaltung durch Pilze.

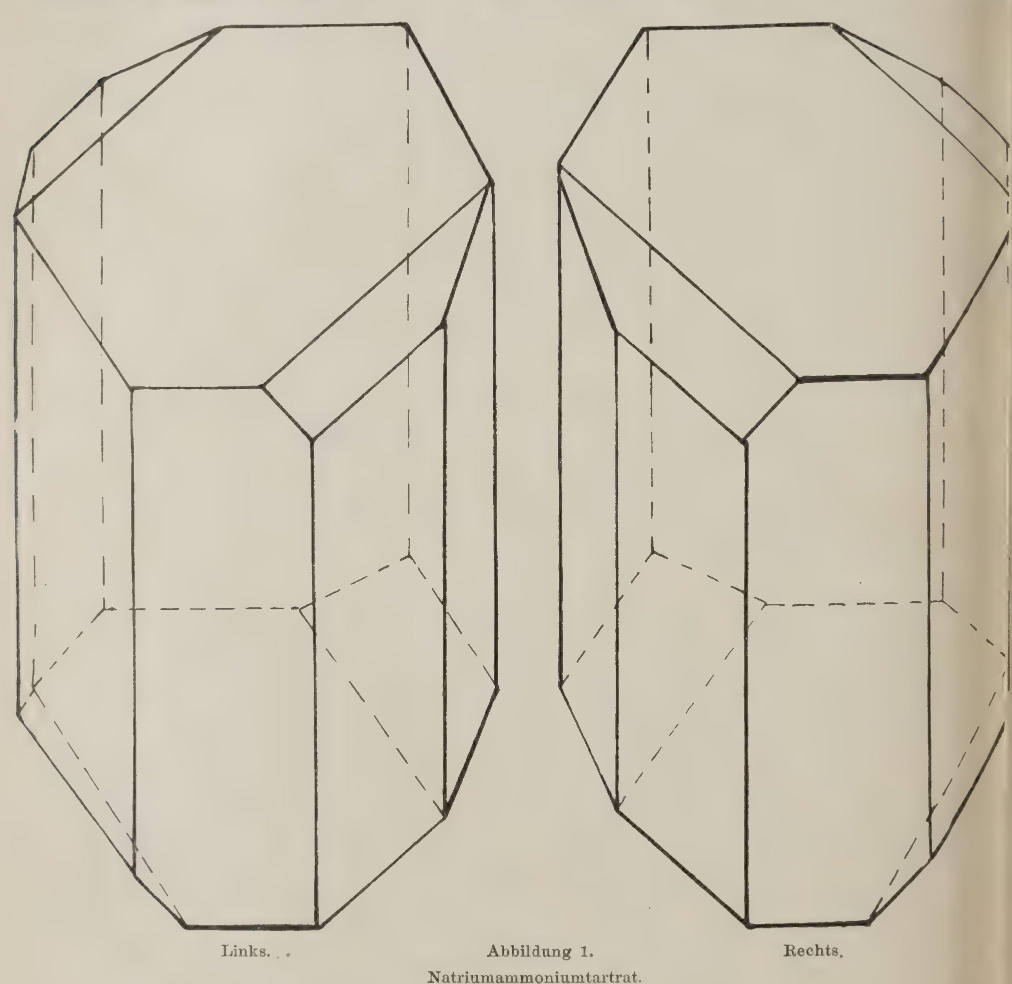
I. Spaltung durch Kristallisation.

Die Lösungen mancher Racemkörper scheiden unter gewissen Umständen ristalle der *d* und *l* Modifikation nebeneinander aus, so daß sie an ihrer iantiomorph-hemiëdrischen Ausbildung kenntlich (Abb. 1), durch mechanisches uslesen voneinander getrennt werden können. Die Abscheidung der Antipodenristalle ist für manche Körper an eine bestimmte, für jede Substanz erschiedene Temperaturgrenze gebunden. So scheiden sich aus ner Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium die optischen Antiođen (*d* und *l* Tartrate) nur unterhalb 27° aus, während sich oberhalb 7° Racemat ausscheidet.

Die Methode, welche Pasteur zur Spaltung der Traubensäure im ıhre 1848 benutzte, sei hier nach seinen Angaben[3]) wiedergegeben: Eine äßrige Lösung von Traubensäure wird in zwei Hälften geteilt, die eine mit atronlauge oder Soda, die andere mit überschüssigem Ammoniak neutralisiert ıd sodann die Mischung auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis beim økühlen sich Kristalle ausscheiden. Man bringt dieselben sodann durch Zusatz n Wasser nebst etwas Ammoniak wieder in Lösung und überläßt die Flüssigkeit

[1]) Siehe den Abschnitt über Polarisation 1. Bd. S. 209ff.
[2]) Razemkörper abgeleitet von Razemsäure = Traubensäure.
[3]) Pasteur: A. ch. [3] 28, 56 (1850).

in einer weiten Kristallisierschale der Verdunstung, wobei die Temperatur stets unter 27° bleiben muß. Es ist zweckmäßig, am Morgen immer einen Teil der Kristalle herauszunehmen, weil bei Erhöhung der Zimmertemperatur während des Tages ein teilweises Wiederauflösen der Kristalle erfolgt, wobei die hemiëdrischen Flächen verschwinden können. Da die Lösung allmählich Ammoniak verliert, muß solches von Zeit zu Zeit bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt werden. Die sich ausscheidenden Kristalle (Abb. 1), die oft die Länge von mehreren Zentimetern erreichen, zieht man bisweilen mit einer Pinzette heraus, prüft mit der Lupe auf die Lage der hemiëdrischen Flächen und sortiert.



Links. Abbildung 1. Rechts.
Natriumammoniumtartrat.

Wenn die Individuen sich gegenseitig überwachsen oder zu Gruppen vereinigt sind, ist es besser, durch schwaches Erwärmen und Zusatz von Wasser die ganze Kristallisation wieder in Lösung zu bringen. Die Abscheidung des *d* und *l* Natriumammoniumtartrates wird sehr erleichtert, wenn man von Anfang an Kristalle beider in die Flüssigkeit einlegt, und zwar möglichst weit voneinander entfernt.

Sind an den Kristallen die hemiëdrischen Flächen undeutlich oder gar nicht ausgebildet, so daß man im Zweifel ist, ob man links oder rechts wein-

saures oder traubensaures Natriumammonium vor sich hat, so läßt sich die Frage durch das Verhalten der Kalksalze entscheiden[1], indem traubensaures Kalzium viel schwerer löslich ist als die weinsauren Kalziumsalze. Man löst einen Teil des von der Mutterlauge befreiten Kristalls in wenig Wasser, teilt die Lösung in zwei Hälften und versetzt die eine Hälfte mit einer gesättigten Lösung von rechtsweinsaurem Kalzium und läßt einige Zeit stehen. Erscheint eine Fällung, so war Linksweinsäure vorhanden. Entsteht keine Fällung und gibt die zweite Probe mit linksweinsaurem Kalzium einen Niederschlag, so ist Rechtsweinsäure vorhanden. Tritt in beiden Fällen ein Niederschlag auf, so enthielt der Kristall Traubensäure.

Als Beispiele solcher Kristallspaltung seien ferner noch erwähnt:

Ammoniumbimalat[2]) Umwandlungstemperatur ca. 75°,
Methylmannosid[3]) „ „ 8—15°.

Ferner gibt es Verbindungen, bei denen innerhalb aller bisher angewandten Temperaturen stets nur das Antipodengemisch und niemals die Razemverbindung auskristallisiert ist. Hierher gehören u. a.:

Substanz	Literatur
Asparagin	Piutti, C. r. 103, 134 (1886); Körner und Menozzi, B. 21, Ref. 87 (1888).
Homoasparaginsäure	Körner u. Menozzi, C. (1894) I 462.
Glutaminsäure	Menozzi u. Appiani, C. (1894) I 463.
Gulonsäurelakton	E. Fischer, B. 25, 1027 (1892).
Isohydrobenzoïn	Erlenmeyer jun., B. 30, 1531.
Kamphersäure	Friedel, C. r. 108, 982 (1889); Jungfleisch, C. r. 110, 792 (1890); Bl. [2] 41, 226 (1884).
Dimethyldioxyglutarsäure	Zelinsky, B. 24, 4006 (1891).

Bei einigen Körpern konnte eine Spaltung des Racemats in die Antipoden durch Kristallisation erzielt werden, indem die übersättigte Lösung des Razemats mit einem Kristall einer der beiden optisch aktiven Komponenten angeimpft wird. Alsdann scheidet sich, auch wenn die Temperatur in das Stabilitätsgebiet des Razemats fällt, die mit dem eingeimpften Kristall identische optische Komponente aus.

So erhält man[4]) aus razemischer Gärungsmilchsäure in Form ihres Zinkammoniumsalzes zu $ZnNH_4(C_3H_5O_3)_3 + 3\ H_2O$ die Komponenten *d* und *l* Laktat zu $ZnNH_4(C_3H_5O_3)_3 + 2\ H_2O$, wenn man eine sehr konzentrierte übersättigte Lösung der Razemverbindung mit Kristallen eines der aktiven Laktate impft, wobei sich das entsprechende Salz ausscheidet. Die dazu erforderlichen

[1]) Anschütz, A. 226, 192 (1884).
[2]) Kenrich, B 30, 1749 (1897); van t'Hoff und Dawson B 31, 528 (1898).
[3]) E. Fischer und Beensch, B. 29, 2927 (1896).
[4]) Purdie Soc. 63, 1144—1151 (1893); ebenda Purdie u. Waltker 67, 616 (1895.)

Kristalle verschafft man sich durch Spaltung von *r* Milchsäure mittelst der Strychninmethode (s. folgenden Abschnitt). Wird eine Lösung des *r* Zinkammoniumdoppelsalzes für sich verdunstet, so kristallisiert die Razemverbindung zum größten Teil wieder unverändert aus.

II. Spaltung mittels aktiver Verbindungen.

Die Methode beruht darauf, daß man die razemische Verbindung mit einem optisch aktiven Körper kombiniert; dadurch erhält man zwei optisch aktive Verbindungen, die sehr oft eine derartig verschiedene Löslichkeit zeigen, daß man sie durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen kann.

Die Methode kommt nur für eine beschränkte Anzahl von Razemverbindungen in Betracht, da sie zur Bedingung hat, daß die Razemverbindung sich leicht mit dem optisch aktiven Körper zu Produkten kondensieren läßt, die wiederum eine leichte Abspaltung des aktiven Körpers unter Rückbildung des ursprünglichen Moleküls gestatten. Solche Verbindungen sind in erster Linie die Salze razemischer Basen und Säuren.

Das Verfahren ermöglicht es, insbesondere den in dem schwerer löslichen Salze enthaltenen Komponenten der Razemverbindung in reinem Zustande zu erhalten, während die Reindarstellung des in der Mutterlauge befindlichen Komponenten oft Schwierigkeiten bietet, indem er sich nicht völlig vom ersteren befreien läßt.

In neuerer Zeit haben Erlenmeyer[1]) und Neuberg[2]) die Methode auch für Anile und Hydrazone angewandt.

Nach obiger Methode lassen sich Säuren, Basen und Aldehyde in optische Antipoden spalten.

1. Spaltung razemischer Säuren durch Kombination mit einer optisch aktiven Base (Alkaloid).

Die razemischen Säuren bringt man meist in dem Molekularverhältnis 1 : 1 mit den Alkaloiden zusammen. Es bilden sich somit bei einbasischen Säuren die neutralen Salze, bei mehrbasischen die sauren Salze, welche leichter kristallisieren. Die Trennung des schwerer löslichen Salzes vom leichter löslichen wird je nach der Natur der Substanzen bewerkstelligt:

a) durch Abkühlen der heißgesättigten Lösung,

b) durch langsames Verdunsten der Lösung und fraktionierte Kristallisation.

c) durch Einimpfen mit einem bereits vorrätigen Kristall des schwerer löslichen Salzes in die stark konzentrierte oder übersättigte Lösung.

Als *Beispiel* möge die Gewinnung von l Weinsäure aus Traubensäure nach Marckwald[3]) angeführt sein, wobei auf 2 Moleküle Traubensäure $C_4H_6O_6$ = 300 1 Molekül Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ = 294 angewandt wird. In die kochende, wäßrige Lösung der Traubensäure trägt man das Cinchonin in Portionen ein und fügt so viel Wasser hinzu, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten kristallisiert saures l weinsaures Cinchonin in reinem Zustande aus, welches nach eintägigem Stehen abfiltriert wird. Die Ausbeute beträgt

[1]) Erlenmeyer, B. 36, 976 (1903). [2]) Neuberg, B. 36, 1192 (1903).
[3]) Marckwald, B. 29, 42 (1896).

nahezu zwei Drittel der Theorie. Nachdem dasselbe nötigenfalls nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert ist, wird es mittels Ammoniak zerlegt, die vom Cinchonin abfiltrierte Lösung mit Bleiacetat versetzt und aus dem Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder bei größeren Mengen besser durch verdünnte Schwefelsäure die l Weinsäure abgeschieden. Die Mutterlauge des linksweinsauren Cinchonins enthält hauptsächlich freie d Weinsäure, nebst kleinen Mengen l Weinsäure und die Cinchoninsalze beider.

Nach dieser Methode sind ferner folgende Razemverbindungen gespalten worden:

Razemverbindung	Alkaloid	Molekulares Verhältnis von Säure : Base	Erhaltene Antipode	Literatur
Razemische Äpfelsäure	Cinchonin	1 : 1	d Äpfelsäure	Bremer B. 13, 351
Methoxylbernsteinsäure $CO_2HCHOCH_3 \cdot CH_2CO_2H$	Cinchonin	1 : 1	zuerst d Salz Mutterlauge l Salz beide rein	Purdie u. Marshall Soc. 63, 217
dto.	Strychnin	1 : 1	zuerst l Salz Mutterlauge d Salz beide rein	Purdie u. Bolam Soc. 67, 944
Aethoxylbernsteinsäure	Cinchonidin	1 : 1	d Salz	Purdie u. Walker Soc. 63, 256
Isopropoxylbernsteinsäure	Strychnin	1 : 1 und 1 : 2	zuerst l Salz } beide dann d Salz } rein	Purdie u. Bolam Soc. 67, 952
Pyroweinsäure	Strychnin	1 : 1	d Salz	Ladenburg B. 28, 1170
Milchsäure	Strychnin	1 : 1	zuerst l Salz } beide dann d Salz } rein	Purdie u. Walker Soc. 67, 757
α Oxybuttersäure	Bruzin	—	l Salz	Guye u. Jordan C. r. 120, 562
Valeriansäure	Bruzin	1 : 1	l Salz	Schütz u. Marckwald B. 29, 52
Galaktonsäure	Strychnin	1 : 1	zuerst d Salz } beide dann l Salz } rein	E. Fischer B. 25, 1256
Mannonsäure	Morphin	1 : 1	d Salz	E. Fischer B. 23, 379
Mandelsäure	Cinchonin	1 : 1	d Salz	Lewkowitsch B. 16, 1573
Tropasäure	Chinin	1 : 1	d Salz	Ladenburg u. Hundt B. 22, 2590
Phenyl$\alpha\beta$dibrompropionsäure	Cinchonin	1 : 1	d Salz	Erlenmeyer jun. B. 26, 1659
dto.	Cinchonin	2 : 1	l Salz	Liebermann B. 26, 1663
dto.	Conchinin	1 : 1	d Salz	Hirsch B. 27, 887
dto.	Cinchonidin	1 : 1 Lösung in Benzol	l Salz	Hirsch B. 27, 888
dto.	Strychnin	1 : 1	l Salz	L. Meyer jun. B. 25, 3121
dto.	Strychnin	2 : 1	d Salz	Liebermann B. 26, 247
dto.	Bruzin	2 : 1	d Salz	Hirsch B. 27, 887
Allozimtsäuredibromid	Cinchonidin	—	l Salz	Liebermann B. 27, 2041
Phenyl$\alpha\beta$dichlorpropionsäure	Strychnin	—	zuerst d Salz Mutterlauge l Salz beide rein	Liebermann u. Finkenheimer B. 26, 883
Phenyldibrombuttersäure	Bruzin	1 : 1 und 2 : 1	d Salz	L. Meyer jun. u. Stein B. 27, 890
Phenylαbrommilchsäure	Cinchonin	1 : 1 und 2 : 1	d Salz	Erlenmeyer jun. A. 271, 159, B. 24, 2830
Isopropylphenylglykolsäure	Chinin	1 : 1 und 2 : 1	d Salz	Fileti B. 26, 89 Ref.
Dihydro-o-phtalsäure	Strychnin	1 : 1	d Salz	Proost B. 27, 3185

2. Spaltung razemischer Basen mittels optisch aktiver Säuren.

Diese Methode wurde zuerst von Ladenburg[1]) zur Spaltung des synthetischen Coniins angewandt. Die racemische Base wurde mit gewöhnlicher d Weinsäure in ein Gemenge der Bitartrate der d und l Base umgewandelt. Zu der konzentrierten, aber nicht bis zur Sirupdicke abgedampften Lösung des Bitartrats wurden Kristallsplitter von d Coniin d Bitartrat (mittels natürlichem Coniin dargestellt) eingesäet. Es entsteht ein Kristallbrei, aus welchem nach Abpressen und Umkristallisieren die d Base rein gewonnen werden kann, und zwar von dem gleichen Drehungsvermögen wie das natürliche Coniin $[\alpha]D = +18{,}3^0$. Man kann auch die mäßig verdünnte Lösung der Tartrate der racemischen Base bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen und die zuerst sich ausscheidenden Kristalle von d Coniin d Bitartrat durch mehrmaliges Umkristallisieren reinigen[2]).

Auf diese Weise kann diejenige Modifikation gewonnen werden, welche in dem schwerlöslichen Salze enthalten ist. Um auch die andere Modifikation rein darzustellen, hat Marckwald[3]) zuerst den Weg eingeschlagen, die Mutterlauge von der Fällung mit d Weinsäure so zu behandeln, daß man aus derselben die Base frei macht und sie sodann durch Zusatz von l Weinsäure in das l Bitartrat überführt, welches Salz jetzt das kristallisierbare ist. Auf diese Weise ist die Trennung in die Antipoden vollständig. — Ebenso hat Marckwald[3]) das r Pipecolin nahezu quantitativ in seine optisch aktiven Komponenten gespalten.

Folgende Razemverbindungen sind u. a. nach dieser Methode gespalten worden.

Razemverbindung	Säure	Molekul. Verhältnis von Base : Säure	Erhaltene Antipode	Literatur
α Pipecolin	d Weinsäure	1 : 1	d Salz	Ladenburg A. 247, 64.
β Pipecolin	„	1 : 1	l Salz	Ladenburg B. 27, 75.
α Äthylpiperidin	„	1 : 1	d Salz	Ladenburg B. 247, 71.
Copellidin	„	1 : 1	d Salz	Levy & Wolffenstein B. 28, 2270.
Isocopellidin	„	1 : 1	l Salz	(Levy & Wolffenstein B. 28, 2270.)
Propylendiamin	„	2 : 1	l Salz	Baumann B. 28, 1179.
Tetrahydrochinaldin	„	1 : 1	d Salz	Ladenburg B. 27, 76.
1,5 Tetrahydronaphtylendiamin	„	1 : 1	l Salz	Bamberger B. 23, 291.
α Phenyläthylamin	l Äpfelsäure	1 : 1	d Salz	Loven I. pr. 72, 307.

3. Spaltung razemischer Amidoverbindungen durch Kombination mit einem optisch aktiven Aldehyd.

Bei einem Versuch, die Methode der Kombination von Razemkörpern mit optisch aktiven Körpern zwecks Spaltung in die Komponenten zu verallgemeinern, gelang es Erlenmeyer[4]), das Isodiphenyloxäthylamin $\begin{matrix} C_6H_5-CH\ OH \\ | \\ C_6H_5-CH\ NH_2 \end{matrix}$

[1]) Ladenburg, B. 19, 2582 (1886). [2]) Ladenburg, B. 27, 3065 (1894).
[3]) Marckwald, B. 29, 43 (1896). [4]) Erlenmeyer, B. 36, 978 (1903).

mit Helizin (Salizylaldehydglukosid) in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. 2,6 g Helicin und 2,2 g der Base wurden getrennt in absolutem Alkohol gelöst und die noch warmen Lösungen zusammengebracht. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum schieden sich erst farblose Kristalle ab, welche durch Filtration getrennt wurden. Nachdem eine weitere Kristallisation nicht mehr erfolgte, wurde bei weiterer Verdunstung ein Sirup erhalten, der schließlich zu einer amorphen zerreiblichen Masse eintrocknete. Eine alkoholische Lösung der Kristalle drehte nach rechts, während die Lösung der amorphen Modifikation nach links drehte. Beide Modifikationen wurden nun jede für sich mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt, wobei auch eine Zersetzung des Helicins stattfindet. Der gebildete Aldehyd wird durch Äther entfernt und aus der salzsauren Lösung die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Aus der kristallisierten Modifikation wurde so rechtsdrehende, aus der amorphen linksdrehende Base erhalten.

4. Spaltung razemischer Aldehyde durch Kombination mit einem optisch aktiven Hydrazin.

Während das unter 3. geschilderte Verfahren nur bei Aldehyden anwendbar ist, gehen optisch aktive Hydrazine auch mit Ketonen und Säuren Verbindungen ein die sich durch günstige Spaltungsbedingungen auszeichnen. So hat Neuberg[1]) Arabinose durch l Menthylhydrazin gespalten. Man verfährt nach seinen Angaben folgendermaßen: Zu einer Lösung von 3,0 g racemischer Arabinose in 6 ccm Wasser gibt man eine solche von 3,5 g l Menthylhydrazin in 20 ccm Alkohol, kocht auf und läßt in bedecktem Gefäß 24 Stunden stehen. Es scheiden sich dann farblose Prismen von d Arabinose l Menthylhydrazon ab. Wenn nach 2 bis 3 Tagen ihre Menge sich nicht weiter vermehrt, werden sie abgesaugt und aus Alkohol von 80°/₀ umkristallisiert. Durch Zerlegung der bei 131° schmelzenden Verbindung mittels Formaldehyd[2]) usw. und Eindampfen der resultierenden Lösung erhält man reine d Arabinose $[\alpha]^{16}_{D} = -100^{0}\ 36'$ (statt 104°). Die nicht kristallisierende Mutterlauge wurde über Schwefelsäure zum Sirup verdunstet und ergab bei der Spaltung eine rechtsdrehende Lösung, die l Arabinose neben unzerlegtem Racemkörper enthielt.

5. Verfahren von Marckwald und Mac Kenzie.

Die von Marckwald und Mac Kenzie entdeckte Methode beruht auf der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeit beim Aufbau des Kombinationsproduktes, bz. der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit beim Zerfall desselben. Das Verfahren gestattet eine Spaltung racemischer Alkohole und racemischer Säuren. Als Kombinationsprodukte kommen die Ester eines racemischen Alkohols mit einer aktiven Säure bz. einer racemischen Säure mit einem aktiven Alkohol in Betracht. Ferner die Amide aus racemischer Säure und optisch aktiver Aminbase.

So haben Marckwald und Mac Kenzie[3]) nach folgenden Angaben aus r Mandelsäure die l Mandelsäure erhalten, indem die d Mandelsäure sich schneller als die l Mandelsäure mit l Menthol verestert: 50 g r Mandelsäure und 50 g

[1]) Neuberg, B. 36, 1194 (1903). [2]) Ruff und Ollendorf, B. 32, 3234 (1899).
[3]) Marckwald und Mac Kenzie, B. 32, 2134 (1899).

Menthol wurden eine Stunde lang in lose bedecktem Kolben in einem Paraffinbade auf 155° erhitzt[1]). Das Reaktionsprodukt wurde mit wäßrigem verdünnten Ammoniak durchgeschüttelt und das Ungelöste, unverändertes Menthol und Mandelsäurementhylester, mit Äther aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung wurde mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, um etwa gelöstes Menthol und Spuren von gebildetem Mandelsäureamid zu entfernen und dann mit Schwefelsäure übersättigt, um die Mandelsäure in Freiheit zu setzen. Dieselbe wurde quantitativ mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abgedampft. Es hinterblieben 33,8 g Mandelsäure. Die spezifische Drehung derselben betrug $[\alpha]_D = -3{,}3^0$. Daraus berechnet sich, daß die Säure 0,72 g l Mandelsäure enthielt. Aus diesem Gemisch wurde schließlich die l Mandelsäure durch mehrmaliges Umkristallisieren, Entfernung der r Mandelsäure mittels des Magnesiumsalzes und schließliche Reinigung über das Kadmiumsalz und nochmaliges Umkristallisieren rein erhalten mit dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{23} = -153{,}3^0$.

Die verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit wurde von Marckwald[1]) zur Spaltung des sekundären, normalen Oktylalkohols benutzt. Es wird der Ester aus d Alkohol und d Weinsäure schneller verseift als der Ester aus l Alkohol. Der Gang der Verseifung ist aber sehr unregelmäßig.

Auf der verschiedenen Geschwindigkeit der Amidbildung beruht die Spaltung des α Phenyläthylamins nach Marckwald[2]). Die l Base amidiert sich rascher mit l Chinasäure als die d Base. Von 100 g racemischer Base blieben 25 g übrig, deren $[\alpha]_D = +3{,}5$, entsprechend $9{,}3^0/_0$ überschüssiger d Base. betrug. Nach Abtreiben der Base durch Wasserdampf scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung der weitaus größte Teil des l Chinasäure-l-Phenyläthylamids fast rein ab. Durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen von 50 g Amid mit 250 g rauchender Salzsäure und 250 g Wasser erhält man neben Ammoniak und optisch inaktivem α Chloräthylbenzol das l Phenyläthylamin. Die Darstellung des d Phenyläthylamins geschieht aus dem in den Mutterlaugen des l Chinasäure-l-Phenyläthylamids zurückbleibenden d Amids analog der l Base, oder aus dem bei der Amidbildung übrigbleibenden Amin durch Überführung in das Sulfat und Auskristallisierenlassen aus $90^0/_0$ igem Alkohol. Bei richtig gewähltem Verhältnis zwischen Salz und Lösungsmittel scheidet sich zuerst nur das Sulfat der überschüssigen d Form ab und alle l Form bleibt mit äquivalenten Mengen d Form als d l Konglomerat in Lösung.

6. Spaltung durch Erhitzen des Kombinationsprodukts.

Ferner erhielt Marckwald[3]) bei zehnstündigem Erhitzen von r Mandelsäure mit der zur Salzbildung nötigen Menge wasserfreiem Bruzin im Ölbade auf 150°—160° geringe Mengen d Mandelsäure. Die Schmelze wurde in heißem Wasser gelöst, die Mandelsäure durch Schwefelsäure freigemacht und mit Äther extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung im Polarisationsapparate geprüft. Die Säure erwies sich als optisch aktiv. Ihre spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = +0{,}6^0$. Bei Verarbeitung von 90 g Razemverbindung konnten nach völliger Reinigung einige Dezigramme d Mandelsäure von spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{23} = +149{,}1^0$ gewonnen werden.

---

[1]) Marckwald und Mac Kenzie, B. 34, 469 (1901).
[2]) Marckwald, B. 38, 801—810 (1905). [3]) Marckwald u. Paul, B. 38, 812 (1905).

7. Spaltung von Razemverbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom [1]).

Auch inaktive Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom können durch Kombination mittels optisch aktiver Verbindungen in ihre Komponenten zerlegt werden. So hat Meisenheimer [2]) das inaktive Methyläthylphenylaminoxyd bz. das Methyläthylphenylhydroxylammoniumhydroxyd

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 - N : O \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} \quad \text{bz.} \quad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 - N \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$$

in seine Komponenten zerlegt, indem er das Chlorid der Base mit der berechneten Menge d-bromkamphersulfonsaurem Silber umsetzte und so das d-Bromkamphersulfonat erhielt.

Die wäßrige Lösung des Sulfonats wird eingedampft. Nach dem Erstarren läßt sich aus dem Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester und Wasser ein schwerer löslicher, in Nadeln kristallisierender, höher schmelzender und ein leichter löslicher, in dicken Prismen kristallisierender, niedriger schmelzender Anteil erhalten. Die Kristallformen sind so verschieden, daß die Kristalle der schwerer löslichen Verbindung durch Auslesen von denen der leichter löslichen in reinem Zustande getrennt werden können, und zwar in einer Ausbeute von etwa 80 % der schwerer löslichen und 50 % der leichter löslichen der Komponente.

Das molekulare Drehungsvermögen für Natriumlicht betrug: für das schwerer lösliche Salz $[M]_D = + 233^0$; für das leichter lösliche Salz $[M]_D = + 313^0$. Da das molekulare Drehungsvermögen der d-Bromkampfersulfonsäure $+ 273^0$ beträgt, so ergibt sich für das basische Jon ein Drehungsvermögen von $- 40^0$ bez. $+ 40^0$. Das schwerer lösliche d-Bromkamphersulfonat ist also das Salz der l-Base, das leichter lösliche das der d-Base.

Durch Überführen der d-Bromkamphersulfonate in die aktiven Chloride wurden obige Werte weiter bestätigt.

III. Spaltung durch Pilze.

Läßt man in der Lösung einer Razemverbindung gewisse Organismen, besonders Spaltpilze, vegetieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, indem der betreffende Spaltpilz die eine optisch aktive Komponente zerstört, während die andere intakt bleibt oder langsamer angegriffen wird. Dies Verhalten der Organismen ist darauf zurückzuführen, daß sie selbst aus optisch aktiven Molekülen bestehen. So zerstört der Schimmelpilz, Penicillium glaucum, in einer Lösung von traubensaurem Ammoniak fast nur die rechtsdrehende Komponente, so daß schließlich Linksweinsäure übrigbleibt (Pasteur).

E. Fischer [3]) hat gezeigt, daß dieser Unterschied zweier enantiomorpher Formen auch dann zutage tritt, wenn sie nicht mit dem betreffenden lebenden

[1]) Näheres über asymmetrischen Stickstoff siehe van t'Hoff: Lehrbuch der Stereochemie. Braunschweig 1908.

[2]) Meisenheimer, B. 41, 3967 (1908). [3]) E. Fischer, B. 27, 2992 (1894).

Organismus, sondern mit dem im Organismus enthaltenen Emzym (nicht organisiertem Stoff) zusammengebracht werden.

Hauptbedingung für die praktische Ausführung der Methode ist der Besitz von Reinkulturen. Über die Bereitung von Nährlösungen, Nährgelatinen, die Sterilisation von Gefäßen und Flüssigkeiten, über die Darstellung von Reinkulturen und ihre Weiterzüchtung zur Massenkultur sei hier auf die Spezialliteratur verwiesen[1]).

Reinkulturen sind unter Umständen aus gärungsphysiologischen Instituten (Berlin, München, Wien) zu beziehen. Die Spaltversuche werden zumeist so ausgeführt, daß man pro Liter 3—5 g Razemkörper und dann noch 1 g Nährsalze, z. B. Kaliumphosphat und 0,2 g Magnesiumphosphat, löst. Bei Schimmelpilzen pflegt man noch etwas Phosphorsäure und Schwefelsäure zuzusetzen um Bakterienwucherungen fernzuhalten. Als Aussaat dienen geringe Mengen des Organismus; derselbe muß allmählich heranwachsen und seine Spaltkraft ausüben.

Zum Schluß seien noch die nach einer Zusammenstellung von Winther[2]) mit Hilfe von Pilzen erhaltenen aktiven Körper tabellarisch zusammengestellt.

Erhaltene Antipoden	Pilz	Literatur
l Weinsäure	Penizillium glaukum	Pasteur C. r. 46, 615; 51, 298.
d Weinsäure	Schizomycet	Lewkowitsch B. 16, 1572.
l Glyzerinsäure	Penizillium glaukum	„ B. 16, 2720.
d Glyzerinsäure	Bacillus ethaceticus	Frankland und Frew Soc. 59, 96.
d Milchsäure	Penizillium glaukum	Lewkowitsch B. 16, 2720.
d Äthoxylbernsteinsäure	„ „	Purdie u. Walker Soc. 63, 229.
d Asparaginsäure	Schimmelpilze ohne besondere Angabe der Gattung	Engel C. r. 106, 1734.
l Glutaminsäure	Penizillium glaukum	Schulze und Boßhard Ph. Ch. 10, 143.
d Leuzin	„ „	Schulze B 24, 671.
l Glukose	Hefe	E. Fischer B. 23, 2621.
l Mannose	Hefe	„ B. 23, 382.
l Galaktose	Hefe	„ B. 25, 1259.
l Fruktose	Hefe	„ B. 23, 389.
l α Propylenglykol	Schimmelpilze ohne besondere Angabe der Gattung	Le Bel Bl. [3] 9, 678.
l Methyläthylkarbinol	Penizillium glaukum	Combes et Le Bel Bl. [3] 7, 551.
l Methyl-n-propylkarbinol	Penizillium glaukum	Le Bel C. r. 89, 312.
l Methylbutylkarbinol	Penizillium glaukum	Combes et Le Bel Bl. [3] 7, 552.

[1]) Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle in dem Gärungsgewerbe; Wehmer, Beiträge z. Kenntnis einheimischer Pilze, Heft I—III; Zopf, Die Pilze.

[2]) Winther, B. 28, 3022 (1896).

Erhaltene Antipoden	Pilz	Literatur
l Äthylpropylkarbinol	Penizillium glaukum	Combes et Le Bel Bl. [3] 7, 551.
l Methyl-n-Amylkarbinol		Le Bel Bl. [3] 9, 676.
l Amylalkohol	Schimmelpilze ohne besondere Angabe der Gattung	„ „ C.r. 87, 213.
l Mandelsäure	Penizillium glaukum	Lewkowitsch B. 15, 505.
Mandelsäure	Schizomyzet	„ B.16,1568.
Zimtsäuredichlorid	Aspergillus fumigatus	Stavenhagen u. Finkenbeiner B. 27, 457.
Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid	nicht ganz reine Penizilliumkultur	Le Bel C.r. 112, 725.

Polymerisation und Depolymerisation

bearbeitet von

Professor Dr. Adolf Franke in Wien.

Der Begriff „Polymerisation“ ist durchaus nicht mit genügender Bestimmtheit festgelegt, namentlich nicht von dem Begriff „Kondensation“ abgegrenzt [1]).

Von manchen Autoren werden alle Reaktionen, bei welchen durch Vereinigung mehrerer Moleküle desselben Körpers ein neuer Körper von derselben prozentischen Zusammensetzung entsteht, Polymerisationen genannt (Polymerisation im weiteren Sinne), von anderen nur solche Reaktionen, bei welchen das entstandene „Polymere“ leicht in die einfachen Moleküle zurückverwandelt (entpolymerisiert) werden kann (Polymerisation im engeren Sinne).

Es wäre zweckmäßig, an diesem engeren Begriffe festzuhalten und alle jene Vorgänge, bei welchen durch Vereinigung mehrerer Moleküle derselben Substanz größere Moleküle entstehen, aus welchen die einfachen Moleküle nicht mehr regeneriert werden können, als Kondensationen zu bezeichnen.

Dabei würden aber manche Reaktionen, welche gewohnterweise Polymerisationen genannt werden, in das Kapitel „Kondensation“ einzureihen sein und umgekehrt, da in dieser Hinsicht, wie schon eingangs erwähnt, keine Klarheit herrscht [2]).

Es sollen daher im folgenden, soweit es der Raum gestattet, alle Polymerisationen erwähnt, eingehender besprochen aber nur „Polymerisationen im engeren Sinne“ werden.

---

[1]) Vgl. für die Begriffsbildung auch den Abschnitt über Kondensation.

[2]) So sagt z. B. Hollemann in seinem bekannten kurzen Lehrbuch folgendes (3. Aufl., S. 122): „Die Verkettung zweier oder mehrerer Moleküle eines Körpers in solcher Weise, daß dieser daraus wieder regeneriert werden kann, wird Polymerisation genannt“ und (S. 123) „Die Vereinigung von Molekülen durch Kohlenstoffbindung, bei welcher wie bei der Aldolbildung die Komponenten nicht mehr auf einfache Weise zurückzuerhalten sind, wird Kondensation genannt.

In demselben Buche ist auch folgerichtig nicht von Polymerisation der Äthylene, sondern von Kondensation derselben die Rede. Ganz unrichtig ist aber das Beispiel der Aldolbildung für eine „Kondensation“, denn die Aldole gehen schon beim Erhitzen glatt in die einfachen Aldehyde über (Brauchbar, M. f. Ch. 17, 641 f.), sind also gerade nach der gegebenen Definition als Polymerisationsprodukte und nicht als Kondensationsprodukte zu bezeichen.

Diese letzteren — man könnte sie typische oder echte Polymerisationen nennen — sind durchwegs katalytische Reaktionen. Sie verlaufen unter starker Wärmeentwicklung und werden von der Temperatur stark beeinflußt. In der Kälte tritt Polymerisation, in der Hitze Depolymerisation ein.

1. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe.

Durch den Einfluß kondensierender Mittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Fluobor, treten zwei oder mehrere Moleküle Alkylen zusammen unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen derselben Reihe.

So entsteht aus Isobutylen Diisobutylen und Triisobutylen.

Die Reaktion, welche sich bei der Bildung von Diisobutylen aus Isobutylen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure abspielt, läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben [1]):

$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2 \cdot C:CH_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Isobutylenschwefelsäure}}{(CH_3)_2 \cdot C\langle{}^{CH_3}_{SO_4H}}$$

$$(CH_3)_2 \cdot C:CH_2 + SO_4H \cdot C(CH_3)_3 = H_2SO_4 + \underset{\text{Diisobutylen}}{(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot C(CH_3)_3}$$

Die so entstandenen Polymeren lassen sich nicht in die einfachen Äthylene zurückverwandeln.

Es ist bemerkenswert, daß Äthylen selbst nicht durch Schwefelsäure kondensiert wird, wohl aber wird das Monochloräthylen (Vinylchlorid) $CH_2:CHCl$ und das Bromäthylen (Vinylbromid) $CH_2:CHBr$ im Sonnenlicht in eine weiße Masse umgewandelt (polymerisiert) [2]).

Auch Divinyläther polymerisiert sich leicht [3]).

2. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

Das Acetylen selbst wird bekanntlich beim Erhitzen in Röhren bis zur Rotglut zum Teil zu Benzol polymerisiert [4]) *(kondensiert).*

```
     CH≡CH                  /CH = CH\
CH          CH   =   CH              CH
  \\CH   CH//          \CH = CH//
 3 Mol. Acetylen            Benzol
```

Durch Zusatz von katalytisch wirkenden Körpern tritt diese Polymerisation schon bei erheblich niederer Temperatur ein.

So beginnt die Bildung von Benzol (neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen) schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Acetylen über pyrophorisches Eisen leitet [5]).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es sich bei der Umwandlung des Acetylen in Benzol durchaus nicht um einen gatt verlaufenden Polymerisationsprozeß handelt [6]). Benzol gibt wohl beim Durchleiten durch rotglühende Röhren.

[1]) Butlerow, A. 189, 65 (1877); Rossolimo, B. 27, Ref. 626 (1894); Kondakow, J. pr. [2] 54, 442 (1896).

[2]) Baumann, A. 163, 317 (18—). [3]) Knorr und Matthes, B. 32, 740 (1899).

[4]) Berthelot, A. ch. [4] 9, 446, 469 (1866).

[5]) Moissan et Mouren, C. r. 122, 1240 (1896).

[6]) Band, C. r. 130, 1319 (1900); Bradley und Jakobs, C. (1902), I, 77.

wie die meisten organischen Verbindungen [1]), etwas Acetylen. Entpolymerisation wird man aber diesen Vorgang nicht nennen können, da er viel zu wenig glatt verläuft.

Die Halogensubstitutionsprodukte des Acetylens werden bedeutend leichter polymerisiert. So erleidet Bromacetylen CH⋮CBr am Lichte Polymerisation, wobei es teilweise in unlösliche, unter Zersetzung schmelzende Produkte, teils in Tribrombenzol übergeht [2]).

3. Aldehyde.

Die Aldehyde sind durch ganz außerordentliches Polymerisationsvermögen ausgezeichnet, sie können sich in verschiedenartiger Weise polymerisieren. (Paraldehyde, Metaldehyde, Aldole [Polymerisationen im engeren Sinne], Ester, Benzoïne [Polymerisationen im weiteren Sinne]).

Durch katalytische Wirkung kleiner Mengen von Körpern ganz verschiedener Natur (H_2SO_4, HCl, $CaCl_2$, SO_2, C_2H_5J, CN, $ZnCl_2$ u. a.) werden die Aldehyde der Fettreihe in Paraldehyde umgewandelt. Die Reaktion ist umkehrbar, in der Kälte tritt Polymerisation ein, beim Erhitzen mit denselben Körpern werden die Paraldehyde in die monomeren Aldehyde zurückverwandelt.

Die **Paraldehyde** sind trimolekular. Sie geben bei der Einwirkung von Hydroxylamin keine Oxime, von Phenylhydrazin keine Hydrazone. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung tritt keine Reduktion zu metallischem Silber ein, beim Erhitzen mit Kalilauge keine Verharzung. Auch vereinigen sie sich weder mit Ammonik, noch mit Bisulfit.

Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß die Aldehydgruppe $-C{\diagup H \atop \diagdown O}$ nicht vorhanden ist und schreibt ihnen folgende Konstitution zu:

```
          CH·R
         ╱    ╲
        O      O
       ╱        ╲
R·CH — O — CHR
```

mit welcher auch Lichtbrechungsvermögen und spezifisches Volumen im Einklang stehen.

Die Paraldehyde kristallisieren leicht in weißen seidenglänzenden, langen Nadeln.

Die charakteristische Eigenschaft der Paraldehyde ist ihre leichte Umwandelbarkeit in die monomeren Aldehyde [3]). Eine Spur konzentrierter H_2SO_4, HCl und vieler anderer Substanzen genügt, um Paraldehyde beim Erhitzen in die monomeren Aldehyde umzuwandeln.

Es gelingt deshalb in den meisten Fällen nicht, sie als solche zur Reaktion zu bringen, da sie entweder überhaupt nicht angegriffen werden oder Derivate der monomeren Aldehyde liefern [4]).

---

[1]) Berthelot, A. ch. [3] 67, 52 (1863). [2]) Ssabanejew, B. 18, R. 374.

[3]) Über freiwillige Entpolymerisation eines mehrere Jahre aufbewahrten Präparates von Paracetaldehyd (Troeger, B. 25, 3317). Auch Paraisobutyraldehyd geht bei längerem Stehen zum Teil in den monomeren Aldehyd über (Franke).

[4]) Geuther, Z. f. Ch., S. 32; Krämer und Pinner, A. 158, 41 f.; Pinner, A. 179. 24 f. u. 72 f.; Friedrich, A. 206, 251 f.; Kekulé u. Zincke, A. 162, 135 f.

So gibt Paracetaldehyd bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid thylidenchlorid und kann bei vielen Reaktionen an Stelle des wegen seiner lüchtigkeit und leichten Oxydierbarkeit viel unbequemeren monomeren Acetldehydes verwendet werden.

Nur bei Einhaltung ganz bestimmter Reaktionsbedingungen, namentlich ei Vermeidung höherer Temperatur, erhält man Derivate der Paraldehyde. o geht Paraisobutyraldehyd bei der Einwirkung von Brom in der Kälte (— 5°) latt in Parabromisobutyraldehyd über[1]).

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH — O — CH \cdot CH(CH_3)_2$$
$$O \quad O \qquad\qquad + 6\,Br =$$
$$CH \cdot CH(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2 \cdot C\,Br \cdot CH — O — CH \cdot C\,Br(CH_3)_2$$
$$O \quad O \qquad\qquad + 3\,HBr$$
$$CH \cdot C\,Br(CH_3)_2$$

Darstellung von Parapropionaldehyd[2]). In einem kleinen Kolben wird rauchende lzsäure erhitzt. Das hierbei sich entwickelnde Chlorwasserstoffgas wird zuerst durch ne Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und hierauf durch ein großes -Rohr, welches mit Bimssteinstücken und konzentrierter Schwefelsäure beschickt und außen ırch Kältemischung (Eis-Kochsalz) abgekühlt ist.

Das U-Rohr steht mit der Flasche, in welcher der Aldehyd[3]) sich befindet, in Verndung. Die Flasche, in welcher sich außer dem Zuleitungsrohr für das Salzsäuregas noch n Thermometer befindet, wird ebenfalls durch eine Kältemischung sorgfältig gekühlt. Es ird nun so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis die Temperatur des Aldehyds rasch steigt, as ungefähr nach 10—15 Sekunden der Fall ist. Hierauf läßt man den Aldehyd vier bis nf Stunden in der Kältemischung stehen[4]). Dann wird mit kalter Sodalösung durcheschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Bei der Destillation ıter gewöhnlichem Druck geht außer einer geringen Menge des monomeren Aldehydes egen 40°) fast alles zwischen 169—171° über. (Ausbeute an Parapropionaldehyd bis 80% er angewendeten Aldehydmenge.)

Außerordentlich gut eignen sich die Paraldehyde zur eindarstellung der Aldehyde, viel besser als die Bisulfitverbindungen, ı es sich oft um die Trennung von Ketonen mit fast gleichem Siedepunkt andelt.

So kann man den Isobutyraldehyd von dem bei der Oxydation des obutylalkohols gleichzeitig gebildeten Aceton nur durch Überführung in den araldehyd trennen. Aus dem Paraldehyd erhält man leicht und fast quantitativ en monomeren Aldehyd durch Erhitzen mit einer Spur Schwefelsäure[5]).

Metaldehyde. Den Paraldehyden sehr ähnlich im Verhalten sowohl als

---

[1]) —, M. f. Ch. . . . . . . (1900). Bei den anderen Paraldehyden gelingt die glatte berführung in Bromderivate nicht. (A. 351, 221.)

[2]) W. R. Orndorff, Americ. Journ. 12, 353. Das Verfahren wurde nach eigenen fahrungen etwas modifiziert (Franke). In analoger Weise lassen sich auch andere Pardehyde darstellen.

[3]) Derselbe wird vorher kurze Zeit über Chlorkalzium getrocknet und destilliert. i längerem Stehen über Chlorkalzium tritt teilweise Polymerisation ein.

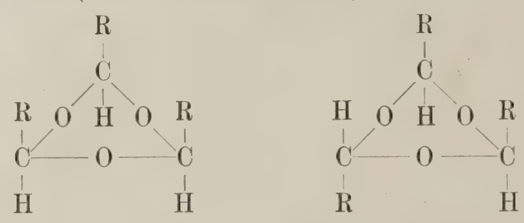
[4]) Manche Paraldehyde scheiden sich dabei fest aus und können durch Waschen mit asser und Abpressen zwischen Filtrierpapier gereinigt werden. (Fossek, M. f. Ch. 2, 4 [1881].)

[5]) Fossek, M. f. Ch. 2, 614 (1881). Franke und L. Kohn, M. f. Ch. XIX, 354 f.

auch in der Entstehungsweise sind die Metaldehyde[1]). Sie entstehen immer neben Paraldehyd, aber immer in geringer Menge, wenn bei tiefen Temperaturen polymerisiert wird (durch Salzsäuregas, schweflige Säure, Schwefelsäure u. a.).

Auch sie zeigen keine Aldehydreaktionen und lassen sich beim Erhitzen auf 200° vollständig in monomeren Aldehyd zurückverwandeln[2]), desgleichen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Auch die Metaldehyde sind trimolekular[3]), also isomer mit den Paraldehyden. Diese Isomerie dürfte in der verschiedenen räumlichen Anordnung der Wasserstoffatome und der Alkylgruppen gegenüber der Ringebene begründet sein. (Siehe Trithioaldehyde.)



Aldolbildung. Als Polymerisation im engeren Sinne ist aber auch die Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu **Aldol** zu bezeichnen (die sogenannte Aldolkondensation), welche durch katalytische Wirkung verschiedener, namentlich alkalisch reagierender Körper bewirkt wird[4]) (NaOH, KOH in alkoholischer Lösung festes KOH in geringer Menge Na-Acetat, K_2CO_3, Na_2CO_3. Aber auch verdünnte HCl wirkt bei mittleren Temperaturen aldoloxyrend).

Die Aldole[5]) sind echte Polymerisationsprodukte, da sie beim Erhitzen mit einer Spur Pottasche u. dgl. wieder in den monomeren Aldehyd zurückverwandelt werden können, was aber, wie es scheint, nicht allgemein bekannt ist.

Die Aldole zeigen die Konstitution von β-Oxyaldehyden, also Kohlenstoffbindung.

$$\underset{\text{2 Mol. Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO} = \underset{\text{Acetaldol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO.}$$

Der leichte Zerfall derselben beim Erhitzen macht auch die viel verbreitete Meinung hinfällig, daß Körper mit Kohlenstoffbindung stabil sein müssen[6])

[1]) Liebig, A. 14, 141 (1835); Fehling, A. 27, 319 (1838); Krämer und Pinner B. 3, 390 (1870); Hofmann, B. 3, 590 (1870); Kekulé und Zincke, A. 162, 145 (1872) Hauriot und Oekonomides, A. ch. [5] 25, 226 (1882).

[2]) Burstyn, M. 23, 737 (1902).

[3]) Orndorff und White, Am. 16, 50 (1894). — Die von Burstyn, M. f. Ch. 23 737 gefundenen höheren Zahlen, die auf Formeln $(C_2H_4O)_4$ oder $(C_2H_4O)_6$ hindeuten, sind nach Orndorff und White auf partielle Umwandlung in Tetraldehyd (Am. 16, 57 [1894] zurückzuführen.

[4]) Wurtz, C. r. 74, 1361 (1872); Lieben, M. f. Ch. 22, 289 (1901).

[5]) Ausgenommen sind natürlich die sogenannten Mischaldole, welche durch Vereinigung zweier verschiedener Aldehyde entstehen.

[6]) Siehe z. B. Hollemanns, Lehrb. der org. Chemie, III. Aufl., S. 123, Zeile 9 von oben und Zeile 9 von unten. „Hier (bei den Aldolen) ist demnach die Vereinigung der Aldehydmoleküle durch Kohlenstoffbindung zustande gekommen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß man aus dem Aldol den Aldehyd nicht mehr zurückbilden kann." „Die Vereinigung von Molekülen durch Kohlenstoffbindung, bei welcher, wie bei der Aldolbildung, die Komponenten nicht mehr auf einfache Weise zurückzuerhalten sind wird Kondensation genannt."

Zur Darstellung von Aldolen eignen sich am besten konzentrierte ösungen von Kaliumkarbonat oder von Kaliumbikarbonat.

Darstellung von Acetaldol[1]. Auf 0° abgekühlter Acetaldehyd (200 g) wird in leinen Portionen in 200 g einer kalt gesättigten und auf 0° abgekühlten wäßrigen Lösung on Kaliumbikarbonat eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf, und ierauf nach und nach unter Schütteln und Kühlen so viel festes Kaliumkarbonat zugefügt, s zwei deutliche Schichten zu erkennen sind. Dann läßt man das Gemisch im Eiskasten s zum nächsten Tage stehen. Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Salzsäure genau utralisiert, mit möglichst wenig Wasser gewaschen, durch mehrmaliges Filtrieren durch ockene Filter und nachher über frisch geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem ntfernen des Äthers geht bei der Vakuumdestillation fast alles bei 79° (Druck 15 mm) ver. Die Ausbeute an reinem, wasserhellem Aldol[2]) beträgt bis 55% der angewandten ldehydmenge. Zwischen Vorlage und Luftpumpe wird ein mit Glasröhrchen und konzenierter Schwefelsäure beschickter Trockenturm eingeschaltet, welcher den Zweck hat, den urch Entpolymerisation[3]) des Aldols gebildeten monomeren Acetaldehyd zurückzuhalten d dadurch eine Verschlechterung des Vakuums zu verhindern.

4. Esterbildung.

Während sich aus den Aldolen, Paraldehyden und Metaldehyden die onomeren Aldehyde leicht zurückgewinnen lassen, gelingt dies bei den noch besprechenden Polymeren, den Estern und Benzoïnen, nicht. Diese tzteren sind daher „Polymerisationsprodukte im weiteren Sinne" und werden eistens als Kondensationsprodukte bezeichnet. *Esterbildung tritt ein bei r Einwirkung von Alkali auf aromatische Aldehyde und auf solche aliphasche Aldehyde, welche an dem der Aldehydgruppe benachbarten C-Atom in H-Atom gebunden enthalten*[4]).

$$C_6H_5 \cdot C\langle^{H}_{O} + {}^{H}_{O}\rangle C \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$$

Benzaldehyd — Benzoesäurebenzylester

Der gebildete Ester wird aber durch das Alkali verseift, so das als ndprodukt der Reaktion benzoësaures Kali und Benzylalkohol erhalten wird. *Durch Aluminiumalkoholat werden aber alle Aldehyde zu Estern polyerisiert*[5]). So gibt Propionaldehyd mit Aluminiumpropylat Propionsäurepropylter. Auch *Magnesiumäthyljodid* wirkt manchmal esterbildend. Aus Formisotyraldol und Magnesiumäthyljodid entsteht der Oxypivalinsäureester des opan-2,2-dimethyl-1,3-diols[6]) :

$$(CH_3)_2C\langle^{CH_2OH}_{CHO} + {}^{CH_2OH}_{CHO}\rangle C(CH_3)_2 = (CH_3)_2 \cdot \overset{CH_2OH}{C} \cdot CH_2 \cdot O \cdot O \cdot C\,\overset{CH_2OH}{C}(CH_3)_2$$

Formisobutyraldol — Oxypivalinsäureester des Propan-2,2-dimethyl-1,3-diols

[1]) Franke, M. f. Ch., 27, 909 (1906).

[2]) Das Acetaldol ist, so wie die anderen Aldole frisch destilliert, eine nicht gerade wer bewegliche Flüssigkeit, die aber bald unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in ein kes, äußerst zähflüssiges Öl übergeht, aus welchem sich nach längerem Stehen derbe Krille von Paraldol abscheiden.

[3]) Bei allen Aldolen, die ich bisher destilliert habe (Acetaldol, Propionaldol, Isovalerol, Isobutyraldol u. a.), konnte ich die Beobachtung machen, daß hierbei — auch unter mindertem Druck — teilweise Depolymerisation eintritt (Franke).

[4]) Canizzaro, A. 88, 129; 252; Franke, M. f. Ch. 21, 1122 (1900) 90.

[5]) Tischtschenko, C. (1906), II. 1309, 1552.

[6]) Franke und M. Kohn, M. f. Ch. 25, 865 (1904).

5. Benzoïnbildung. (Vgl. 2. Bd. 300.)

Benzoïnbildung wurde bisher nur bei aromatischen Aldehyden beobachtet. Die Benzoïne sind Ketonalkohole und entstehen durch Vereinigung zweier Aldehydmoleküle mittels wäßrig-alkoholischer Zyankaliumlösung[1]):

$$C_6H_5\,C\langle{}^{H}_{O} + {}^{O}_{H}\rangle C\cdot C_6H_5 = \underset{\text{Benzoin}}{C_6H_5\cdot CHOH - CO\cdot C_6H_5}$$

6. Ketone.

Die Fähigkeit, den Paraldehyden analoge trimolekulare Polymerisationsprodukte zu liefern, haben die Ketone nicht.

Beim Aceton selbst ist aber eine der Aldolbildung völlig analoge Polymerisation beobachtet worden, welche durch konzentrierte wäßrige Natronlauge in der Kälte bewirkt wird[2]).

$$\underset{\text{2 Mol. Aceton}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3} = \underset{\text{Diacetonalkohol}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COH\,(CH_3)_2}.$$

Das hierbei entstehende Polymerisationsprodukt, der Diacetonalkohol wird beim Erhitzen — namentlich, wenn etwas Ätznatron zugegen ist — wieder in Aceton zurückverwandelt.

7. Thioaldehyde und Thioketone.

Noch leichter wie die Aldehyde polymerisieren sich die Schwefelabkömmlinge derselben, die Thioaldehyde, zu meist trimolekularen Verbindungen, welche den Paraldehyden (Metaldehyden) analog sind. Die monomeren Thioaldehyde sind deshalb schwer zugänglich und wenig bekannt[3]).

Die Trithioaldehyde entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure. Hierbei addiert sich zunächst der Schwefelwasserstoff an die Karbonylgruppe, es entstehen Oxysulfhydrüre, aus welchen sich die Trithioaldehyde bilden[4]).

$$CH_3\cdot C\langle{}^{H}_{O} + H_2S = CH_3\cdot CH\langle{}^{OH}_{SH}$$

$$CH_3\cdot CH\langle{}^{OH + SH\cdot CH(CH_3)\cdot OH}_{SH + OH\cdot CH(CH_3)\cdot SH} = CH_3\cdot CH\langle{}^{S - CH(CH_3)}_{S - CH(CH_3)}\rangle S + 3\,H_2O$$

Die Trithioaldehyde sind feste, geruchlose Verbindungen, während die einfachen Thioaldehyde durch ausnehmend widerlichen, lang anhaftenden Geruch ausgezeichnet sind.

Besonderes Interesse gewinnen die Trithioaldehyde durch merkwürdig

[1]) Chalanay und Knoevenagel, B. 25, 293; Smith, A. 26, 60.

[2]) Koelichen, Ph. Ch. 33, 129 (1900).

[3]) Marckwald, B. 19, 1830 (1886); Baumann, B. 23, 69 (1890); Poleck und Trümmel, B. 22, 2872 (1889).

[4]) Baumann, B. 23, 62 und 1869 (1890); Baumann und Fromm, B. 24, 14.. (1891); Klinger, B. 32, 2195 (1899).

somerieerscheinungen, welche sich auf verschiedene räumliche Anordnung zurück-
ühren lassen [1]).

So ist z. B. der Trithioacetaldehyd in zwei stereoisomeren Formen bekannt.
n einer „cis-Form" und einer „trans-Form".

```
            H                                   H
            |                                   |
            C                                   C
          / | \                               / | \
   H    S CH3  S    H                  H    S CH3  S   CH3
   |  /           \ |                  |  /           \
   C ------ S ----- C                  C ------ S ----- C
   |                |                  |                |
  CH3              CH3                CH3               H
```

α-Trithioacetaldehyd β-Trithioacetaldehyd

Darstellung von α- und β-Trithioacetaldehyd [2]). *α-Trithioacetaldehyd.* In eine
ischung von gleichen Teilen Acetaldehyd, Wasser und konzentrierter Salzsäure wird Schwefel-
asserstoff eingeleitet. Dabei scheiden sich zunächst ölige Produkte ab, erst nach längerem
inleiten bilden sich reichlich Kristalle, durch welche das zuerst gebildete Öl schließlich auch
m Erstarren gebracht wird. Nach 24 stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Kristalle
filtriert und aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 101°. Man erhält so den α-Trithioacetaldehyd
zollangen durchsichtigen Säulen. In der Mutterlauge befindet sich β-Trithioacetaldehyd
ben anderen Produkten. — *β-Trithioacetaldehyd.* Käuflicher Acetaldehyd wird mit dem
eifachen Volumen Alkohol versetzt, der vorher mit Salzsäuregas abgesättigt wurde, und
chher Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle ab,
elche sich bald so vermehren, daß die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt.
as filtrierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wird in warmem Weingeist ge-
st. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren lange Nadeln aus, welche zweimal aus ver-
inntem Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält so den reinen β-Trithioacetaldehyd
m Schmelzpunkt 125—126° in zollangen, biegsamen Nadeln.

Trithioketone. Trithioaceton [3]) entsteht bei der Einwirkung von
chwefelwasserstoff auf ein abgekühltes Gemisch von Aceton und konzentrierter
lzsäure. Es ist eine farblose, außerordentlich kristallisationsfähige Substanz.
e bei 24° schmilzt. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es
ch allmählich in Dithioaceton [4]).

Vom Trithioaceton ist nur eine Modifikation bekannt (ebenso vom Trithio-
rmaldehyd), da cis- und trans-Form identisch sind.

```
            C(CH3)2                          CH2
           /       \                        /   \
          S         S                      S     S
        /             \                  /         \
 (CH3)2 C  —  S  —  C(CH3)2            H2C  —  S  —  CH2
```

8. Zyanverbindungen.

(Vgl. auch die Abhandlung von Großmann und Aufrecht.)

*Sehr verbreitet sind Polymerisationserscheinungen bei Verbindungen,
elche die Gruppe-C$\equiv$N oder -N$\equiv$C enthalten.*

Das Zyan selbst polymerisiert sich zu Parazyan $(C_2N_2)x$, einer
nklen, amorphen Substanz, welche durch starkes Erhitzen wieder in Zyan
gewandelt wird. Das Parazyan entsteht beim Erhitzen von Quecksilber-
anid oder von Zyanurjodid.

[1]) Baumann und Fromm, B. 24, 1419 (1891).
[2]) Baumann und Fromm, B. 22, 2600 (1889).
[3]) Baumann und Fromm, B. 22, 1035, 2595 (1889); Peters, B. 40, 1480 (1907).
[4]) Baumann und Fromm, B. 22, 1040 (1889).

Der Zyanwasserstoff scheidet beim längeren Stehen der wässerigen Lösung mit Ätzkali oder Alkalikarbonat neben braunen, amorphen Körpern weiße, in Äther lösliche Kristalle ab (wahrscheinlich Amidomalonsäurenitril $(CN)_2 \cdot (CHNH_2)$, welche bei 180° sich explosionsartig zersetzen unter teilweiser Rückbildung von Blausäure [1]).

Die Ester der Blausäure, die Nitrile oder Zyanide, können dimolekulare und trimolekulare Polymerisationsprodukte [2]) liefern. Es sind dies aber keine Polymeren im engeren Sinne, da sie sich nicht in die einfachen Moleküle zurückverwandeln lassen.

Typische Polymerisationserscheinungen zeigen die Halogenverbindungen des Zyans. So geht Zyanchlorid schon beim Aufbewahren in Trizyanchlorid über.

$$3\,C{:}N\cdot Cl = \begin{array}{l} Cl\cdot C - N = C\cdot Cl \\ \quad\;\; \ddot{N} - C = \ddot{N} \\ \qquad\quad Cl \end{array}$$

festes Chlorzyan, Zyanurchlorid.

Bei dieser Polymerisation werden 189 Kalorien entwickelt [3]).

Zyanamid $CN \cdot NH_2$ polymerisiert sich zu Dizyandiamid [4]) beim längeren Stehen oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung. Es kann auch durch Vereinigung von drei Molekülen in Trizyantriamid oder Melamin übergehen beim Erhitzen auf 150°.

Zyansäure HCNO eine leicht bewegliche, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit ist nur unter 0° beständig. Bei 0° wandelt sie sich rasch in das polymere Zyamelid um, eine weiße, porzellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destillieren wieder in Zyansäure übergeht. Bei Temperaturen über 0° erfolgt die Umwandlung von flüssiger Zyansäure in Zyamelid unter explosionsartigem Aufkochen. Neben Zyamelid $(HOCN)_\chi$ entsteht hierbei auch Zyanursäure $(HOCN)_3$ [5]).

Zyanursäure wird beim Erhitzen entpolymerisiert (Rückbildung von Zyansäure).

Auch die Ester der Zyansäure polymerisieren sich beim Stehen ziemlich rasch und gehen dabei in die Zyanursäureester über, $3\,CNOR = (CNOR)$ welche beim Erhitzen nicht entpolymerisiert werden.

Der Zyansäure sehr ähnlich verhält sich die Thiozyansäure (Rhodanwasserstoffsäure) $CN \cdot SH$, welche aus ihrem Kalisalz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage als stechend riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit erhalten werden kann und schon beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter starker Erwärmung zu einem gelben amorphen Körper polymerisiert wird [6]).

---

[1]) Wippermann, B. 7, 767 (1874).

[2]) E. v. Meyer, J. pr. [2] 37, 411 (1888); 38, 336 (1888); 39, 188, 544 (1889); 45, 63 (1892); C. (1906) I, 941.

[3]) Lemoult, C. (1897) I, 284.

[4]) Konstitution desselben Bamberger und Seeberger, B. 24, 899; 25, 525.

[5]) Senier u. Walsh, C. (1902), I, 526.

[6]) Klason, B. 20, R. 317.

Katalyse

bearbeitet von

Dr. Bruno Szelinski in München.

(Mit einer Abbildung.)

Um die verschiedenen Arten von katalytischen Einwirkungen, welchen ıan organische Stoffe im Laboratorium unterwirft, möglichst zusammenzufassen, edient man sich vorteilhaft der weitest ausgreifenden Definition. *Katalysatoren oder Kontaktsubstanzen) sind alle die Geschwindigkeit einer Reaktion beschleunigenden Stoffe, welche in der Gesamtreaktionsgleichung nicht vorommen, oder deren Veränderung während der Reaktion nicht im stöchioıetrischen Verhältnisse zu der bewirkten Veränderung der übrigen Stoffe teht.* Das Gleichgewicht bleibt, mit oder ohne Katalysator, dasselbe. Diese 'assung trägt der oft zu beobachtenden Tatsache Rechnung, daß Katalysatoren, ıanchmal in sehr erheblichen Mengen, wie z. B. das Aluminiumchlorid bei der 'riedel-Craftsschen Reaktion, von Reaktionsprodukten unwirksam gemacht ·erden. Einbegriffen sind auch jene Kontaktkörper, welche eine (scheinbar ·enigstens) ruhende Reaktion in Gang bringen. Im allgemeinen gehen die kata-·tischen Umwandlungen auch ohne Katalysator, nur langsamer, vor sich [1]).

In vielen Fällen kann man Zwischenreaktionen feststellen oder ·enigstens annehmen; doch dürften die Ursachen der Katalysen verschiedener Iatur sein [2]).

Da die gesamte organische Chemie von katalytischen Vorgängen durch-·tzt ist, kann man oft im Zweifel sein, ob nicht versteckte Katalysatoren hier nd dort im Spiel sind; besonders bei pyrogenen Reaktionen wird die Abrenzung schwierig. Man studiert deshalb immer mehr die Wirkung unbekannter ·influsse, wie der Gefäßwand, des Lösungsmittels usw.; auch das Sonnenlicht eeinflußt viele katalytische Vorgänge.

---

[1]) Zur Veranschaulichung der katalytischen Wirkungen s. Vorlesungsversuche von oyes und Sammet, Ph. Ch. 41, 11 (1902) (Überträger; absorbierende Kontaktsubstanzen; ·ektrolytische Katalyse; Wasser; gelöste Elektrolyte; Enzyme; anorganische Kolloïde); stwald, „Über Katalyse", Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Hamburg 1901; Bredig, Altes und Neues von der Katalyse". Biochem. Zeitschr. 6, 287 (1907).

[2]) Vgl. auch Euler, „Zur Theorie katalytischer Reaktionen", Ph. Ch. 36, 612 (1901); erz, „Katalyse", Ahrens-Sammlg. Bd. XI, Heft 3 (1906); Simon, Vortrag über Katalyse, J. 29—30, I—XX (1903); C. 03, II, 1361: Auslösungserscheinungen, Katalyse durch Wasser, reversible und reversible Katalyse im homogenen System, heterogene Katalyse, Katalyse ırch kolloïdale Substanzen.

Da es generelle Katalysatoren nicht durchweg gibt, muß der geeignetste, der am schnellsten und sichersten das Reaktionsgleichgewicht beschafft, erst gesucht werden. Aus diesem Grunde ist die Einteilung nicht nach Katalysatoren, sondern nach der Art der Reaktion getroffen. Man findet also z. B. unter „Wasserabspaltung" jene Katalysatoren beschrieben, welche die gewünschte Umwandlung beschleunigen. Der Übersicht wegen ist jedoch auf Seite 308 die Aufstellung einer **tabellarischen Übersicht der Katalysatoren nach ihrer Wirkung** versucht worden.

Im folgenden wird gesprochen von Katalysatorwirkung bei der

I. Veresterung.

II. Verseifung.

III. Zuckerinversion.

IV. Wirkung der Lösungsmittel.

V. Oxydation:
1. Durch Luft und Sauerstoff,
2. durch andere Oxydationsmittel (Hypochlorite, Chlorate, Wasserstoffsuperoxyd, Silberperoxyd, Sauerstoff der Nitrogruppe, der Schwefelsäure, der Salpetersäure und der Anode),
3. durch Abspaltung von Wasserstoff.

VI. Wasserabspaltung.

VII. Reduktion:
1. Hydrierung nach Sabatier und Senderens,
2. Hydrierung mit Wasserstoff unter hohem Druck und hoher Temperatur,
3. Hydrierung mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur,
4. Kathodische Reduktion,
5. Andere Reduktionsmittel bei Gegenwart von Katalysatoren.

VIII. Halogenierung.
1. Chlorierung,
2. Bromierung.

IX. Kondensation:
1. Aluminiumchloridsynthese nach Friedel-Crafts,
2. Zinckesche Synthese unter Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Zink,
3. Aldehydsynthese nach Gattermann,
4. Benzoïnkondensation,
5. Kondensation durch Alkali.

X. Arylierung.

XI. Diazotierung.

XII. Eliminierung der Diazogruppe.

XIII. Sulfierung.

XIV. Bildung von substituierten Thioharnstoffen.

XV. Umlagerung, Ringöffnung, Polymerisation, Razemisierung.

I. Veresterung (Wasserstoffionenkatalyse).

Die Bildung der Ester aus Alkohol und Säure ist seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Im Gegensatz zur mechanischen Vorstellung von der wasseranziehenden Kraft des Veresterungsmittels ist die Esterbildung (auch die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen) auf die spezielle katalytische Wirkung der freien Wasserstoffionen der zugesetzten anorganischen Säure zurückzuführen. Die Reaktion zwischen Benzoësäure und überschüssigem Äthylalkohol geht langsam auch ohne Katalysator vor sich, wird aber durch geringe Mengen Salzsäure (in schwächerem Maße auch von organischen, stark dissoziierten Säuren, wie Pikrinsäure) enorm beschleunigt. Bei großem Alkoholüberschuß ist die Esterbildung eine monomolekulare Reaktion [1]. (Auch die Bildung von Äthyläther aus Alkohol und Schwefelsäure ist wahrscheinlich auf Katalyse zurückzuführen.)

Man hielt es früher für notwendig, die alkoholische Lösung der zu veresternden Säure völlig mit Salzsäuregas zu sättigen. 1895 zeigten nun E. Fischer und Speier [2], daß in den meisten Fällen 3 %ige Salzsäure denselben Dienst zu leisten vermag.

Darstellung von Benzoesäure-Äthylester [2]. Man kocht 50 g Benzoesäure mit 100 g absolutem Alkohol, welcher 3 % gasförmige Salzsäure enthält, zwei Stunden am Rückflußkühler, destilliert den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbade ab, versetzt den Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser, neutralisiert mit fester Soda und äthert aus. Die Ausbeute (76 % der Theorie) kann durch Anwendung von mehr Alkohol noch gesteigert werden. Die Salzsäure kann auch durch Schwefelsäure [3] ersetzt werden: 50 g Benzoesäure, 100 g Alkohol und 10 g Schwefelsäure liefern, drei Stunden gekocht, 90 % der Theorie an reinem Ester.

II. Verseifung.

Die Umkehrbarkeit des Veresterungsvorganges durch Hydrolyse (Kochen mit Wasser) ist vorauszusehen. Die katalytische Spaltung der Ester in Säure und Alkohol in verdünnter wäßriger Lösung durch Kochen mit Mineralsäuren (durch H-ionen also) muß infolge des Massenwirkungsgesetzes bei großem Wasserüberschuß eine vollständige sein. Die katalytische Wirkung der angewandten Säure steigt mit ihrem Dissoziationsgrad. Siehe im übrigen die Lehrbücher von Meyer-Jacobson (I. 585 ff.), Ostwald, sowie über die Bildung und Spaltung von Laktonen [4], Säureamiden und -aniliden, Iminoäthern usw.

Da die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung eines bestimmten Esters für H-ionen bekannt ist, kann man die Verseifung dieses Esters, z. B. des Methylacetats, durch Säuren zur Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Säuren benützen. Diese „**Methylacetatmethode**" besteht also

[1] Näheres siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, 2. Aufl. I. 578 ff.; Goldschmidt und Sunde, B. 39, 711 (1906).

[2] Fischer und Speier, B. 28, 3252 (1895); vgl. auch Goldschmidt, B. 28, 3218 (1895).

[3] Über die Verwendung von Halogenzink und Halogenwasserstoff zur Veresterung Phelps und Mitarbeiter, C. 1908 II 1248, 1249.

[4] Der Übergang von γ-Oxysäuren in Laktone (Butyrolakton, Valerolakton) und ihre Aufspaltung wird durch H-ionen katalysiert. Aber schon beim Aufbewahren verwandeln sich die Oxysäuren langsam in ihre Laktone ohne Zusatz einer fremden Säure. Hierbei führen die H-ionen von der Oxysäure selbst her. (Autokatalyse.)

in der zeitlichen Verfolgung der Esterverseifung durch Titration von Proben nach gewissen Intervallen.

Auch kann hierzu die fortschreitende Inversion des Rohrzuckers oder die katalytische Zersetzung des Diazoessigesters durch H-ionen Anwendung finden, welch letztere nach der Gleichung $N_2 : CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O = N_2 + CH_2(OH) \cdot COOC_2H_5$ verläuft und meßbare Stickstoffvolumina liefert[1]).

Bei der Verseifung der Ester sei auf die weitgehende Analogie zwischen den unorganischen Katalysatoren und den Enzymen verwiesen (s. dieses Handb. Abschnitt „Fermente"). In gleicher Weise wie die Säuren und Alkalien vermag z. B. die Lipase Fette in Fettsäuren und Glyzerin zu spalten und bis zu einem gewissen Grade aus diesen Komponenten die Fette wieder zu synthetisieren.

III. Zuckerinversion.

Die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren ist seit 1850 (Wilhelmy) vielfach untersucht worden. Seine Spaltung in Glukose und Fruktose ist ebenfalls H-ionenwirkung, welche bei starken Säuren sehr gesteigert wird, wenn man Neutralsalze der betreffenden katalysierenden Säure, z. B. das Kalisalz, zusetzt. Bei schwächeren Säuren, von der Trichloressigsäure abwärts, hemmt dieser Zusatz energisch; der Grund liegt in der Begünstigung oder Zurückdrängung der Dissoziation der katalysierenden Säure durch die Neutralsalze[2]).

An die technische Verwertung dieser H-ionenkatalyse zur Herstellung von Invertzucker, Stärkezucker, Dextrin sei nur erinnert.

IV. Einfluß des Lösungsmittels.

Da der Einfluß von Elektrolyten mit der Konzentration der wirksamen Ionen wächst, erhöhen dissoziierende Lösungsmittel bei Katalysen, die auf Ionenwirkung zurückzuführen sind, die Reaktionsgeschwindigkeit. In anderen Fällen, wie beim Zerfall der optisch aktiven Kamphokarbonsäuren in CO_2 und Kampher, läßt sich der katalytische Einfluß eines optisch aktiven Lösungsmittels wie Nikotin durch verschiedene Zerfallsgeschwindigkeiten der beiden Substratantipoden meßbar verfolgen[3]).

Häufig ist ein absolut trockenes Lösungsmittel ungeeignet, die gewünschte Reaktion rasch herbeizuführen, Spuren von Wasser können sie jedoch katalysieren. Die Würtz-Fittigsche Reaktion (Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Halogenverbindungen mit Natrium) wird durch Benzol oder Petroläther sehr verlangsamt, durch Äther oder Essigäther aber meist beschleunigt[4]).

Die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid aus Triäthylamin und Jodäthyl verläuft in Äthylalkohol 203 mal, in Acetophenon 718 mal und in Benzylalkohol 742 mal schneller als in Hexan[5]).

---

[1]) Bredig und Fraenkel, Z. El. Ch. 11, 525 (1905).
[2]) Vgl. Meyer-Jacobson, Ostwald. [3]) Bredig, B. 41, 761 (1908).
[4]) Elbs, Synthet. Darstellungsmeth. d. Kohlenstoffverbindungen, Leipzig 1889, II 59
[5]) Menschutkin, Ph. Ch. 6, 43 (1890).

Eine Lebensfrage ist das Lösungsmittel für die Grignardsche Reaktion, welche ohne gewisse Mengen Äther nicht zustande kommt. Dieser, mit den Magnesiumhalogenalkylen wohl in Form von Oxoniumverbindungen[1] $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Hal \\ Mg \cdot R \end{matrix}$ verbunden, spielt die Rolle des Katalysators; hierin kann er auch durch tertiäre Amine, wie Dimethylanilin, ersetzt werden[2], welche die Bildung von analogen Ammoniumverbindungen wie $\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N < \begin{matrix} Hal \\ Mg \cdot R \end{matrix}$ veranlassen[3]). (Vgl. den Abschnitt über metallorganische Verbindungen.)

V. Oxydation.

(Vgl. 2. Bd. S. 3 ff.)

1. Durch freien Sauerstoff oder Luft in Gegenwart von Katalysatoren.

Für die Darstellung des Formaldehyds bildet heute noch die Grundlage das alte Hofmannsche Verfahren, die flammenlose Verbrennung von Methylalkohol in Gegenwart von **Kontaktkörpern** (vgl. 2. Bd. 16)[4]. Hofmann und später Tollens[5]) verwendeten als Katalysator schwachglühendes Platin, welches nach Loew[6]) zweckmäßig durch Kupfer ersetzt wird (auch niedere Vanadinoxyde, Koks mit Kupfer[7]), ferner Holzkohle, Graphit, Tonerde wurden probeweise angewendet). Mason und Wilson[8]) schlagen (für Vorlesungsversuche) als Katalysator den weißglühenden Mantel des Auerlichtglühkörpers vor[9]). Die Bildung von Formaldehyd läßt sich zeigen, wenn man an der glühenden Platinspirale des Davyschen Glühlämpchens Holzgeist verbrennt[10]).

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Formaldehyd auch beim Durchleiten von Luft durch Lösungen von **kolloïdalem Platin,** besser von **kolloïdalem Kupfer,** welche Methylalkohol enthalten[11]).

Darstellung von Formaldehyd. Man bringt in einem Rundkolben 200 ccm Methylalkohol auf 40° und saugt einen raschen Luftstrom hindurch, der, mit den Methylalkohol-

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. 35, 1201 (1902).

[2]) Tschelinzeff, B. 37, 2081, 4537 (1904); vgl. Schmidt, „Die org. Magnesiumverbindungen“ I, 4 (1905) und II, 8 (1908). (Ahrens-Sammlung Band X, Heft 3 und 4, Band XIII Heft 11 u. 12.) Neuerdings ist im Hinblick auf die gleichartige Beschleunigung durch Äther und tertiäre Basen die Claisensche Reaktion (z. B. Phtalsäureester und Kampher) mit der Grignardschen in Parallele gestellt worden. Tingle und Gorsline, Am. J. 37, 483; C. 07, II, 30.

[3]) Bei der Bildung von Grignards Reagens bewirkt ein Zusatz von Jod oft eine Beschleunigung der Auflösung des Magnesiums; bei Anwendung von Chlorverbindungen ist dieser Zusatz besonders wertvoll, da durch Vermittlung von Jodmagnesium, das hierbei entsteht, die intermediäre Bildung von reaktionsfähigerem Jodalkyl zustande kommt; vgl. Wohl, B. 39, 1951 (1906). Dasselbe ist der Fall bei Verwendung von (mit Jod) aktiviertem Magnesium.

[4]) A. W. Hofmann, A. 145, 357 (1868); B. 2, 152 (1869); 11, 1685 (1878).

[5]) Tollens, B. 15, 1629 (1882); 16, 917 (1883); 19, 2133 (1886).

[6]) Loew, J. pr. 33, 323 (1886). [7]) Ж. 39, 855; C. 08, I, 114.

[8]) Mason und Wilson, Proc. Chem. Soc. 21, 296 (1905); C. 06, I, 394.

[9]) Vgl. die Fähigkeit der Zeroxyde, im Leuchtgasgemisch durch abwechselnde Oxydation und Reduktion den Sauerstoff auf das brennbare Gas zu übertragen. Brauner, Z. a. Ch. 34, 207 und Engler, „Autoxydation“, S. 153 ff.

[10]) Volhard, A. 176, 129 (1875). [11]) Glaeßner, C. 02, II, 731; Öst. Chem.-Ztg. 5, 337.

dämpfen beladen, eine schwachansteigende Röhre aus schwer schmelzbarem Glase passiert; in dieser befindet sich eine 5 cm lange Rolle aus grobem Kupferdrahtnetz [1]). Zweckmäßig ist die Rolle zum Schutze der Röhre in ein dünnes Glimmerblättchen eingehüllt [2]). Anfangs erwärmt man sie von außen durch eine Flamme, bis sie in schwaches Glühen gerät, das ohne weiteres Erwärmen fortdauert. Die Oxydationsprodukte kondensieren sich in einer gut gekühlten Vorlage und bilden eine Lösung von CH_2O in verdünntem Methylalkohol. Das Verfahren ist kontinuierlich; kleine Explosionen an der Kupferdrahtrolle schaden nicht, sehr dagegen höhere Temperatur der Rolle als die, welche sich durch dunkelste Rotglut dokumentiert (Weiteroxydation des CH_2O zu CO_2). Die anfängliche Erhitzung fällt weg, wenn man einen der Kupferrolle vorgeschalteten Kontaktzündkörper aus Platin- oder Palladiumschwarz verwendet [3]). An diesem entzündet sich das auf 100° erwärmte Gemisch von Methylalkohol und Luft, wobei das Kupferdrahtnetz von selbst ins Glühen kommt [4]). Die Anwendung dieses Zünders soll bei der technischen Darstellung des Formaldehyds die Ausbeute an 40%igem Produkt von 125 auf 150% steigern [5]).

Reines metallisches Kupfer ist wenig wirksam, stark dagegen ein oberflächlich oxydiertes und durch häufige Verwendung brüchig und schwammig gewordenes Metall [6]). Wie viele andere Katalysatoren „gewöhnt" sich das Kupfer an den Prozeß und wird, ohne daß man an ihm eine besondere Veränderung bemerken kann, langsam unwirksam. Platin verbessert seine katalytische Fähigkeit, Blei setzt sie herab [7]).

Auch **ammoniakalische Kupferlösung** besitzt die Fähigkeit, Luftsauerstoff zu übertragen. Harnsäure kann so oxydativ gespalten werden [8]).

Formaldehyd entsteht weiterhin aus Glykol neben Glykolaldehyd [9]) und Glyoxal durch katalytische Oxydation mit Luft an der glühenden **Platinspirale** [10]).

Aus Aminen kann man durch Oxydation mit Luft an der Platinspirale Aldehyde gewinnen; aus Äthylamin entstehen hierbei zunächst durch Hydrolyse Ammoniak und Äthylalkohol, aus diesem weiterhin Ammonnitrit und -nitrat und Acetaldehyd [11]).

Höhermolekulare Aldehyde bilden sich beim Stehen an der Luft in flachen Gefäßen in Berührung mit Platinmohr, so der Zimtaldehyd aus Zimtalkohol [12]). In vielen Fällen bleibt jedoch die Oxydation beim Aldehyd nicht stehen, sondern geht bis zur Säurestufe weiter.

Hierauf gründet sich das katalytische Verfahren Döbereiners zur Essigbereitung aus Alkohol, das einst technische Verwendung fand.

Luftsauerstoff übertragen auch **Steinkohle, Braunkohle** [13]) und ähnliche Körper, wenn man sie vorher für sich mit Luft bei 300° behandelte.

---

[1]) Ersatz desselben durch **Kupferasbest** s. Ullmann, Org. chem. Praktikum, Leipzig 1908, S. 150.

[2]) Tollens, A. 243, 335 Anm. (1888).

[3]) Orlow, Ж. 39, 855, 1023; C. 08, I, 1155; 08, II, 1499.

[4]) Hergestellt durch Glühen von Bimssteinstückchen, die mit Platin- oder Palladiumlösung getränkt sind.

[5]) Orlow, Ch. Z. 32, 906 (1908).

[6]) Trillat, C. r. 137, 187; C. 03, II, 480; Bl. [3] 29, 939; C. 03, II, 1049.

[7]) Weitere Methoden zur Formaldehyddarstellung mittels Kontaktsubstanzen und Luft aus Methan, Methyläther usw. s. Walter, D.R.P. 168291; Frdl. VIII, 29. Aus Methan auch Morel, J. pharm. Chim. [6] 21, 177; C. 05, I, 1132.

[8]) Loew, J. pr. [2] 18, 300 (1878).

[9]) Über die Oxydation von Glyzerin zu Glyzerinaldehyd mit Luft und Platinschwarz s. Grimaux, Bl. 45, 481 (1886).

[10]) Trillat, Bl. [3] 29, 35; C. 03, I, 438; vgl. auch C. 01, II, 178.

[11]) Trillat, C. r. 136, 53; C. 03, I, 438.

[12]) Strecker, A. 93, 370 (1855).

[13]) Dennstedt und Haßler, D.R.P. 203848; C. 08, II, 1750.

so erhält man aus Äthylalkohol Acetaldehyd, neben Essigsäure und Essigäther, aus Toluol Benzaldehyd und Benzoësäure, aus Anthracen Anthrachinon, aus Borneol Kampher und Kamphersäure.

Die zu oxydierenden Substanzen werden mit Luft gemischt bei relativ niedrigen Temperaturen (150—300°) über Kohle geleitet. Die Wirkung der Kohle ist zum Teil auf ihren Eisengehalt zurückzuführen und kann durch künstlichen Zusatz von Eisenoxyd erhöht werden.

Die Fähigkeit der **Zerosalze,** Luftsauerstoff zu übertragen, zeigt sich deutlich bei der Oxydation von Glukose[1]. Zeroxydul oxydiert sich in Sodalösung durch Luftsauerstoff zu Zerperoxyd CeO_3, welches Glukose oxydiert und selbst in die Oxydulstufe übergeht; diese nimmt wieder Sauerstoff aus der Luft auf und aktiviert ihn[2]. Der abwechselnde Übergang in die Zero-, Zeri- und Peroxydstufe kann an der Farbe der Lösung unmittelbar erkannt werden. Einzeln oxydieren sich weder Zerosalz noch Glukose merklich rasch.

Die **Halogenverbindungen der seltenen Erden** wie Thor, Zer, Lanthan, Neodym, Samarium, können sämtlich energisch freien Sauerstoff übertragen, z. B. auf Hydrochinon[3].

An dieser Stelle sei auf die katalytische Wirksamkeit des Platins bei Verbrennungen zum Zwecke der organischen Elementaranalyse nach Dennstedt (vgl. 1. Bd. 71) hingewiesen. Im Luftstrom, selbst in Sauerstoff ist die Oxydation organischer Stoffe bei Rotglut ohne Katalysator nicht ganz vollständig. In Kontakt mit Platin (in Form von Schwamm oder Blech) erreicht man jedoch rasch quantitative Oxydation (s. dieses Handbuch 1. Bd. S. 70—75). Auch **platiniertes Biskuitporzellan** ist neuerdings zu diesem Zwecke empfohlen worden[4].

2. Katalytische Beeinflussung der Wirkung anderer Oxydationsmittel.

Hypochloritsauerstoff läßt sich durch **Nickeloxyd und Nickelchlorür** übertragen. o-Nitrotoluol geht beim Dampfdestillieren in Gegenwart dieser Katalysatoren unter langsamem Zulaufen von Natriumhypochloritlösung in o-Nitrobenzaldehyd über. Im Destillationsgefäß hinterbleibt o-Nitrobenzoësäure[5].

Kobaltsalze beschleunigen die Sauerstoffabgabe des Chlorkalks bekanntlich sehr energisch. Auf diese (indirekte) Weise kann man mittels des naszierend ausgeschiedenen Sauerstoffs Phenanthridin (I) zu Phenanthridon (II) katalytisch oxydieren[6]:

$$\text{I}\ \begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - N \end{array} \longrightarrow \text{II}\ \begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - NH \end{array}$$

Darstellung von Phenanthridon. 1 g dieser (sonst äußerst schwer zu oxydierenden) Base wird im Kolben unter Rückfluß mit 500 ccm einer frischen Chlorkalklösung (aus 1 Teil Chlorkalk und 5 Teilen Wasser durch Schütteln hergestellt) übergossen. Zu dem siedenden Gemisch läßt man tropfenweise eine 10%ige Kobaltnitratlösung treten, wobei jeder Tropfen

[1] Job, C. r. 134, 1052 (1902); Chem. Ztschr. 2, 143 (1902).

[2] Über die sauerstoffabsorbierende Wirkung der Zerosalze und anderer „ungesättigter" Metallverbindungen s. Engler und Weißberg, „Kritische Studien über die Autoxydation" (1904) S. 101 ff.

[3] Fouard, C. r. 142, 796, 1163; C. 06, I, 1486 und 06, II, 87.

[4] Carrasco und Belloni, C. 08, II, 95.

[5] D.R.P. 127388.

[6] Pictet und Patry, B. 26, 1962 (1893).

eine heftige Reaktion hervorruft. Ist diese beendet, so kocht man noch eine Stunde und trennt das (unlösliche) Oxydationsprodukt vom Kobalthydroxyd, z. B. durch Sublimation oder Waschen mit warmem Alkohol.

Ebenso läßt sich Akridin (I) gut in Akridon (II) überführen.

$$\text{I } C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\rangle C_6H_4 \longrightarrow \text{II } C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_4$$

Den Sauerstoff der Chlorate überträgt man mit **Kupferchlorid**, z. B. bei der technisch wichtigen Oxydation von Dimethylanilin zum Methylviolett. Das Kupfer geht abwechselnd in die Oxyd- bzw. Oxydulstufe über. In weitaus geringerer Konzentration schon sind **Vanadium** und seine Verbindungen bei der Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz wirksam. Ein Teil Vanadinchlorid genügt, um mit Hilfe der nötigen Chloratmenge 270 000 Teile Anilinsalz in Schwarz überzuführen [1]). Auch Zer und Kupfer übertragen in dieser Weise, wenn auch in geringerem Maße. (Übertragungen auf Grund wechselnder Oxydationsstufen.)

Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd wird am besten durch **Ferro- oder basische Ferrisalze** übertragen. Besonders zur Oxydation von mehrwertigen Alkoholen zu den zugehörigen Aldehyden ist diese Methode geeignet. Glykol liefert so Glykolaldehyd (kein Glyoxal) [2]).

Darstellung von d-Arabinose aus glukonsaurem Kalzium [3]). 500 g Kalksalz werden in $1^1/_2$ l Wasser heiß gelöst, auf ca. 35° abgekühlt, mit der $1^1/_2$ Atomgew. aktivem Sauerstoff entsprechenden Menge H_2O_2-Lösung und 100 ccm basischer Ferriacetatlösung [5% Eisen enthaltend [4])] versetzt und bei derselben Temperatur einige Stunden digeriert. Nach ca. 6 Stunden ist die durch reichliche Kohlensäureentwicklung sich kundgebende Reaktion beendet und alles H_2O_2 verbraucht. Von dem ausgeschiedenen Ferrihydroxyd und Kalziumacetat filtriert man ab und dampft die leicht gelb gefärbte Lösung im Vakuum zum dicken Sirup ein. Die Trennung der d-Arabinose von den Kalziumsalzen erfolgt durch Extraktion mit Alkohol (s. Original) bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute ca. 80 g. Die Kalziumsalze liefern, nochmals der Oxydation unterworfen, 20 g ziemlich reine Arabinose. Es empfiehlt sich nicht, schon von Anfang an mehr H_2O_2 anzuwenden (vgl. auch Stoermer, 2. Bd., 91).

Glyzerin wird in wäßriger Lösung durch H_2O_2 und eine Spur Ferrosalz in heftiger Reaktion in Glyzerinaldehyd [5]) (neben sehr wenig Dioxyaceton) übergeführt [6]), Arabit in eine Araboketose [7]), Dulcit in i-Galaktose, Oxysäuren, oft in guter Ausbeute, in Ketonsäuren [8]); Benzol läßt sich teilweise in Phenol und Brenzkatechin verwandeln [9]), p-Oxybenzaldehyd in Protokatechualdehyd [10]).

Persulfat-Sauerstoff kann durch **Silberperoxyd** übertragen werden. Benzol geht (unter freiwilliger Erwärmung) in Chinon über [11]), wenn man es mit Silbernitrat und Alkalipersulfat in Gegenwart von Salpetersäure in Reaktion bringt. (Als Zwischenprodukt ist Ag_2O_2 [11]) oder auch Silberpernitrat [12]) anzunehmen.) Da das Silberperoxyd stets regeneriert wird, reicht ein

---

[1]) Witz, Jahresber. 1877, 1239. [2]) Fenton u. Jackson, Soc. 75, 575 (1899).
[3]) Ruff, B. 32, 553 (1899); vgl. auch B. 31, 1573 (1898) und 32, 2269 (1899).
[4]) Ruff, B. 31, 1574 (1898).
[5]) Vgl. die Oxydation des Glyzerins mit Pt u. Luft, 2. Bd., S. 282.
[6]) Fenton und Jackson, Chem. News. 78, 187 (1898).
[7]) Neuberg, B. 35, 962 (1902). [8]) Fenton und Jones, Soc. 77, 77 (1900).
[9]) Croß, Bevan und Heiberg, B. 33, 2015 (1900); vgl. Stoermer, „Oxydation" dieses Handb., 2. Bd. S. 43.
[10]) D.R.P. 155731. Frdl. VII, 789. [11]) Kempf, B. 38, 3963 (1905).
[12]) Baborovsky und Kuzma, Z. El. Ch. 14, 196 (1908).

sehr geringer Zusatz des Katalysators aus, um große Mengen Persulfat in Reaktion zu bringen. Oxalsäure geht auf diesem Wege quantitativ in CO_2 über. p-Benzochinon liefert bei der gleichen Reaktion neben anderen Produkten Maleinsäure[1]). Die Uebertragung der oxydierenden Wirkung der Nitrogruppe durch Katalysatoren, wie **Eisen und Eisensalze,** ist für den Fuchsinprozeß von großer technischer Bedeutung.

Darstellung von Fuchsin. Ein Gemenge von 150 kg o-Toluidin, 200 kg salzsaurem o-Toluidin, 50 kg methylschwefelsaurem Natron (letzteres Salz liefert durch Abspaltung von CH_3OH bei höherer Temperatur das Methankohlenstoffatom für das Triphenylmethanskelett), 50 kg Nitrobenzol oder o-Nitrotoluol und 20 kg Eisenfeilspäne werden 36—40 Stunden auf ca. 120° erhitzt[2]). Nach einigen Stunden beginnt die Farbstoffbildung. Die Schmelze wird zerkleinert, in Wasser aufgenommen, das noch vorhandene Toluidin mit Dampf abgeblasen, die Lösung filtriert und der Farbstoff ausgesalzen.

Hierbei oxydiert der Nitrokörper das gebildete Eisenchlorür zu Chlorid, welcher seinerseits das Toluidin oxydiert. Außer dieser Reaktion nimmt das Nitrobenzol am Fuchsinprozeß wohl nicht teil, sondern wird in indulinartige Farbstoffe verwandelt.

Oxydationen durch Salpetersäure werden von **vanadinsaurem Ammon** äußerst beschleunigt. Rohrzucker läßt sich so in guter Ausbeute zu Oxalsäure oxydieren[3]).

Darstellung von Oxalsäure. Zu 140 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wird eine Lösung von 0,1 g Ammoniumvanadinat in 1 ccm Wasser und 20 g Rohrzucker gefügt. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit gelb, wird dann dunkler, die Temperatur steigt und es entwickeln sich Stickoxyde. Man hält die Temperatur auf 40—50° und schüttelt häufig um. Wenn die Hauptreaktion beendet ist, läßt man 24—36 Stunden stehen, worauf sich die Oxalsäure kristallisiert abgeschieden hat. Ausbeute 24—26 g. Man kann auch Vanadinpentoxyd verwenden, welches seinen Sauerstoff auf den Zucker überträgt und in Tetroxyd verwandelt wird. Dieses wird wieder von der Salpetersäure oxydiert.

Der Sauerstoff der Schwefelsäure kann durch **Quecksilber** und seine Salze aktiviert werden. Diese Methode ist die Grundlage der technischen Phtalsäuredarstellung und damit der Indigofabrikation geworden. Durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren, oberhalb 200° jedoch wirkt die Säure oxydierend, indem Phtalsäure, Sulfophtalsäuren und schweflige Säure entstehen. Der Zusatz von Quecksilber oder Quecksilbersulfat bewirkt eine überraschende Beschleunigung des Prozesses[4]), insbesondere die Abspaltung der Sulfogruppen aus den Sulfophtalsäuren. Es ist gleichgültig, ob man das Quecksilber als Metall, als Merkuro- oder Merkurisalz zusetzt, da die Ueberführung in Merkurisulfat durch heiße Schwefelsäure rasch vor sich geht. Die Reaktion der Naphtalinoxydation läßt sich kinetisch gut verfolgen; so wurde festgestellt[5]), daß bei 275° durch Zusatz von $1^0/_{00}$ Hg_2SO_4 die Geschwindigkeitskonstante verfünffacht wird. (Der Temperatureinfluß ist in Bezug auf das Gleichgewicht der Reaktion mit oder ohne Katalysator gleich.)

Darstellung von Phtalsäure. 100 Teile Naphtalin, 1500 Teile Schwefelsäuremonohydrat, 50 Teile Quecksilbersulfat[6]) werden erwärmt, wobei das Naphtalin sich löst.

---

[1]) Kempf, B. 39, 3715 (1906). [2]) D.R.P. 67128 u. a.

[3]) Naumann, Moeser, Lindenbaum, J. pr. 75, 148 (1907); Ullmann, Organ.-Chem. Prakt., Leipzig 1908, S. 155.

[4]) Sapper; vgl. Brunck, Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation, B. 33, Anlage V, S. LXXX (1900).

[5]) Bredig und Brown, Ph. Ch. 46, 502 (1903).

[6]) Man kommt auch mit viel kleineren Mengen Hg aus; vgl. Schmidt, B. 37, 66 (1905) Fußnote.

Man steigert im Destilliergefäß langsam die Temperatur auf 300° und darüber und erhitz so lange, bis die Masse (es entweicht SO_2 und CO_2) dickflüssig oder ganz trocken geworde ist. Der Rückstand, welcher Quecksilbersulfat enthält, kann zu neuen Operationen verwende werden. Er enthält außerdem Sulfophtalsäuren. Die entstandene Phtalsäure geht als Anhydri mit Schwefelsäure und den Gasen in die Vorlage über und scheider sich beim Erkalten fas vollständig aus[1]).

Außer Quecksilbersalzen wurden zur Naphtalinoxydation durch Schwefel säure auch die Oxyde des **Zers, Lanthans und andere seltene Erden**[2]) (Ab fälle der Thornitratfabrikation) vorgeschlagen. Das Verfahren ist der Queck silbermethode ähnlich, bietet jedoch nicht dieselben Vorteile.

Auch bei der Oxydation von Anthrachinon wird die oxydativ Wirkung der Schwefelsäure durch Quecksilbersalze sehr unterstützt[3]) Man erhält so Oxyanthrachinone, wobei man zweckmäßig die entstan denen Hydroxylgruppen durch gleichzeitige Veresterung mit Borsäure (Arsen-Phosphorsäure) vor weiterer Umwandlung schützt. In Oxyanthrachinone kan man so weitere Hydroxylgruppen einführen.

Darstellung von 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon. Man erhitzt 10 kg Anthra chryson (1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon) mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé, 5 kg kristallisierte Borsäure und 0,5 kg Merkurosulfat auf 200—250° so lange, bis die spektroskopisch feststell bare Umwandlung in 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon beendet ist. Diese Verbindung erhäl man dann beim Eingießen in Wasser in fester Form.

Bei derartigen Hydroxyleinführungen kann auch die Oxydationswirkun von **salpetriger Säure im Beisein von Quecksilbersulfat** mit herangezoge werden[4]).

Auf der analogen oxydativen Einwirkung der Schwefelsäure auf stick stoffhaltige Substanzen mit Quecksilber als Katalysator beruht die Method Kjeldahls zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Körpern[5]) Der Stickstoff wird hierbei quantitativ in Ammoniak übergeführt. Nach Beendigun der Oxydation wird mit Alkali übersättigt, das Ammoniak übergetrieben un in titrierter Säure aufgefangen. Ausführung dieser Methode siehe Simonis dieses Handbuch, Abschnitt „Elementaranalyse" 1. Bd. 40 ff. Die reaktionskine tischen Grundlagen der Kjeldahlschen Methode sind von Bredig[6]) untersuch worden. Die katalytische Wirksamkeit des Quecksilbersulfats äußert sich be der Oxydation von Anilin bei 275° und Zusatz von 1/2 ‰ des Katalysators i einer Verdreifachung der Geschwindigkeitskonstante. Außer Quecksilbersulfa ist hier auch Kupfersulfat ein guter Katalysator, weniger empfehlenswert jedoc bei der Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure. Durch kombinierte Anwen dung der beiden Katalysatoren ergibt sich bei der Anilinoxydation, wie in man chen anderen Fällen, eine Beschleunigung der Reaktion, die größer ist al sich aus der Wirkung der einzelnen Katalysatoren additiv berechnen läßt.

Der Anodensauerstoff kann in vielen Fällen rascher zur Wirkun gebracht werden, wenn man Ueberträger verwendet. So verwandelt man An thracen in Anthrachinon[7]).

[1]) D.R.P. 91202. Frdl. IV, 164. [2]) D.R.P. 149677. Ditz, Ch. Z. 29, 581 (1905
[3]) D.R.P. 162035. Frdl. VIII, 258 u. 259. [4]) D.R.P. 153129. Frdl. VII, 182.
[5]) Lit. s. Ladenburg, Handw. d. Ch., Art. Stickstoff. Von Wilfarth u. a. wurd gezeigt, daß Zusätze geringer Mengen von Hg, Cu, Pt, Mo usw. die Oxydation d. organische Substanz durch Schwefelsäure erheblich steigern; auch Kaliumsulfat wirkt in größeren Menge ähnlich, freilich nicht im wesentlichen infolge katalytischer Wirkung, sondern durch Steigerun der Siedetemperatur.
[6]) Bredig u. Brown Ph. Ch. 46, 502 (1903). [7]) D.R.P. 172654; Frdl. VIII, 11[illegible]

Darstellung von Anthrachinon. In einem Bleigefäß, daß 20%ige Schwefelsäure
nd 2% Vanadinsäure (auf reine H_2SO_4 berechnet) enthält, trägt man bei einer Temperatur
on 80° und einer Stromdichte von 300 Ampère pro Quadratmeter (Spannung 1,8 Volt) den
eingepulverten Kohlenwasserstoff ein. Die Kathode wird von einer Bleiplatte gebildet.
ach dem Abfiltrieren des Anthrachinons kann das Bad wieder benützt werden. (Vgl.
toermer 2. Bd. 49.)

In ähnlicher Weise geht die Oxydation von Anilin zu Chinon vor sich. Zersalze
bertragen den anodischen Sauerstoff ebenfalls gut; Naphtalin als Akzeptor geht hierbei je
ach den Versuchsbedingungen in Naphtochinon oder Phtalsäure über, Anthracen in
nthrachinon[1]).

3. Oxydation durch Abspaltung von Wasserstoff.

(Vergl. 2 Bd. 16 f., 33.)

*Die Methoden zur katalytischen Abspaltung von Wasserstoff aus
rganischen Verbindungen erinnern in ihrer Ausführungsform vielfach an die
ildung des Formaldehyds aus Methylalkohol nach Tollens und Loew
S. 16. 281), unterscheiden sich aber von ihr durch das Fehlen eines Oxydations-
ittels.* Nicht immer leicht ist hier die Grenze gegen die rein pyrochemischen
rozesse zu ziehen; in den meisten Fällen gestattet jedoch der Katalysator die
nwendung einer niedrigeren Temperatur zur Herbeiführung des Gleichgewichts
er Wasserstoffabspaltung.

Im Anschluß an ihre Verfahren zur Hydrierung organischer Substanzen
nden Sabatier und Senderens verschiedene Methoden, um katalytisch
ngelagerten Wasserstoff wieder abzuspalten. So führen sie z. B. Alkohol
ittels Kupfer[2]) in Aldehyde über: $C_2H_5OH = CH_3 \cdot CHO + H_2$. Bei einer
emperatur von 200—230° wird Äthylalkoholdampf, über metallisches Kupfer ge-
itet, glatt in Aldehyd[3]) (und Acetal), ohne die geringste Bildung von Wasser
nd Äthylen, übergeführt. Bei anderen Alkoholen verläuft die Dehydro-
enisation zum Aldehyd mit geringerer Acetalbildung und um so leichter, je
iedriger das Molekulargewicht ist[4]). Allylalkohol (allgemein jeder
ngesättigte Alkohol) liefert, bei 300° über Kupfer geleitet, zu 50% den
esättigten Aldehyd (Propylaldehyd) neben Acroleïn[5]):

$$\text{I. } \underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2 : CH \cdot CH_2OH} = H_2 + \underset{\text{Akroleïn}}{CH_2 : CH \cdot CHO}$$

$$\text{II. } CH_2 : CH \cdot CHO + H_2 = \underset{\text{Propylaldehyd.}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO}$$

Der katalytisch abgespaltene Wasserstoff wird dabei teilweise an die
oppelverbindung addiert.

Sekundäre Alkohole sind dieser Spaltung noch leichter zugänglich
nd geben, mit Ausbeuten bis zu 75%, Ketone. Mit besserem Erfolge wendet
an hierzu manchmal statt Kupfer Platinschwamm[6]) an. Isopropylalkohol
bt glatt Aceton; Benzhydrol, das schon für sich auf 290° erhitzt, Wasser-
off abspaltet, mit Platinmohr bei 200° Benzophenon[7]). Zyklohexanol
fert, mit Kupfer auf 280° erhitzt, Zyklohexanon[8]); Menthol mit Nickel bei

[1]) D.R.P. 152063; Frdl. VII, 105.

[2]) Andere Katalysatoren, wie Nickel, Kobalt, Platinmohr, zersetzen den Alkohol schon
i 178° in H_2O, CO und CH_4.

[3]) Sabatier u. Senderens, C. r. 136, 738; C. 03, I, 955.

[4]) Sabatier u. Senderens, C. 03, I, 1118.

[5]) Sabatier u. Senderens, C. r. 136, 983; C. 03, I, 1212; vgl. auch Bouveault,
. [4] 3, 121 (1908).

[6]) Sabatier und Senderens, C. 03, I, 1212.

[7]) Knoevenagel und Heckel, B. 36, 2816 (1903).

[8]) Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 24, 19; C. 05, I, 243.

Temperaturen über 300° Menthon[1]); Isoborneol, mit CO_2 über Kupfer bei 300° geleitet, zerfällt in Wasserstoff und Kampher[2]).

Tertiäre Alkohole liefern meist glatt Äthylenkohlenwasserstoffe und Wasser.

Piperidin, in Dampfform mit Nickel bei 250° in Reaktion gebracht, wird in Pyridin und Wasserstoff gespalten[3]).

Für die Ausführung der hier genannten Dehydrogenisationen, soweit sie von Kupfer katalysiert werden, hat Bouveault eine zweckmäßige Versuchsanordnung angegeben[4]). Statt der von Sabatier verwendeten horizontalen Röhren ist der „Catalyseur" vertikal gestellt. (Abb.)

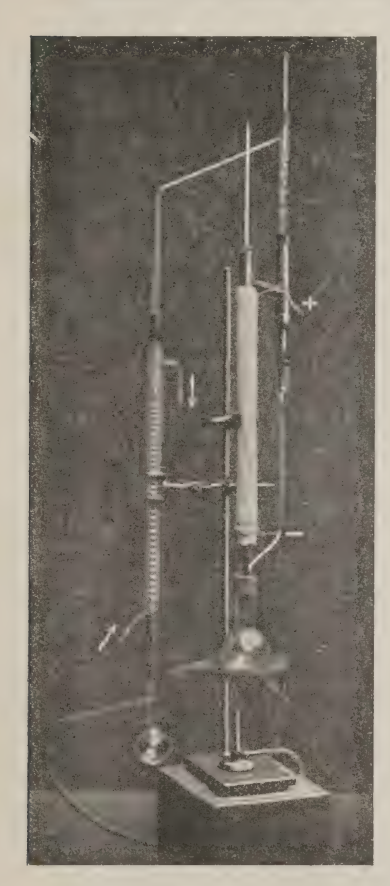


Abbildung 2.
Catalyseur von Bouveault
zur Abspaltung von Wasserstoff aus
Alkoholen mittels Kupfer.

Er besteht aus einer gläsernen, besser kupfernen Röhre von 25 bis 30 mm Durchmesser und wechselnder Länge, deren eines Ende auf 10 mm verengt ist und durch den Stopfen eines Kolbens geht, in welchem die Alkoholdämpfe erzeugt werden. Zur Erhitzung auf elektrischem Wege ist die Röhre (wenn sie aus Kupfer besteht unter Isolierung mit Asbestpapier) mit einer Spirale aus Nickelband umwickelt. In den Catalyseur bringt man Röhrchen aus Kupferdrahtnetz, die mit gut gewaschenem, noch feuchtem Kupferhydroxyd gefüllt sind. Man trocknet sie zuerst langsam bei steigender Temperatur im Wasserstoffstrom und reduziert dann langsam bei 300°, was bei einem 80 cm langen Rohr ca. 8 Stunden dauert. Bei der Ausführung der Alkoholspaltung steigen die Alkoholdämpfe durch den Catalyseur und treten nach ihrer teilweisen Umwandlung in Aldehyd in eine Rektifizierkolonne über, deren Länge von der Flüchtigkeit des Aldehyds abhängt. Die weniger flüchtigen Anteile gelangen nicht durch den Catalyseur, sondern direkt in den Entwicklungskolben zurück. Die Temperatur muß sorgfältig durch den Rheostaten, die Dampfentwicklung durch die Wärmezufuhr reguliert werden. Die Temperatur in der Kolonne hält man zweckmäßig etwas höher als der Siedepunkt des Aldehyds ist. Lufteintritt muß (durch H_2-Zuleitung) beim Abkühlen vermieden werden. Bei einer Röhrenlänge von 1 m lassen sich pro Tag 500 g Aldehyd darstellen.

Alkohole vom Siedepunkt 200° aufwärts geben nur gute Aldehydausbeuten, wenn man verminderten Druck und eine Temperatur von nur 200—250° anwendet. Geraniol geht so (bei 200° und < 760 mm) fast vollständig in ein Gemisch von a- und b-Zitral über. Der sonst leicht veränderliche Phenylacetaldehyd ist auf diese Weise aus Phenyläthylalkohol darstellbar.

Wendet man statt der Kupferfüllung **Ton oder Bimsstein** an, so wird die Reaktion in die Bahn der Wasserabspaltung gedrängt. Aus Amylalkohol erhält man dann nur Amylen und Wasser.

---

[1]) Ipatjew, Ж. 38, 75; C. 06, II, 87; B. 37, 2983 (1904).
[2]) Engl. Pat. 17573, 1906.
[3]) Sabatier und Mailhe, C. r. 144, 784; C. 07, II, 73.
[4]) Bouveault, Bl. [4] 3, 118; C. 08, I, 1375.

VI. Wasserabspaltung.

(Vgl. auch unter Kondensation.)

Im allgemeinen läuft die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoholen stets neben der H-Abspaltung her. Tertiäre Alkohole geben (s. S. 288) nur Äthylenkohlenwasserstoffe. Besonders **Tonerde** katalysiert die Wasserabspaltung, schon bei 350° ist hierbei die Bildung von Äthylen aus Alkohol praktisch vollständig. Zur Darstellung von Propylen leitet man Propylalkohol bei 560° durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Kupferrohr. Das erhaltene Propylen ist vollständig rein[1]. Isobutylalkohol (I) liefert bei 500° Isobutylen (II)[1]:

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH_2.\quad \text{II}$$

Anscheinend verliert Tonerde, welche durch starkes Glühen in Alkalien und Säuren unlöslich geworden ist, ihre katalytischen Eigenschaften; die intermediäre Bildung von Tonerdehydraten wird dadurch wahrscheinlich. Wird bei der Äthylalkoholzersetzung mit Tonerde der Druck stark erhöht, so tritt Äthyläther in größerer Menge auf[2]. Der hohe Druck hemmt die Alkoholkatalyse in der Richtung der Äthylenbildung. **Gips** spaltet bei 420° Alkohol in ähnlicher Weise wie Tonerde, auch hier können temporäre Hydrate der Kontaktsubstanz angenommen werden[3]. **Kieselsäure** verhält sich in Form von Quarz anders als in amorphem Zustand. In letzterer Form katalysiert sie die Wasserabspaltung weit energischer[4]. Sehr geeignet sind auch **Kaolin** und andere Aluminiumsilikate, Phosphate, amorpher Phosphor und insbesondere geglühtes **Aluminiumphosphat**[5]. Zyklohexanol liefert hiermit bei 300° Zyklohexen[6], Menthol Menthen[5]. Tritt die katalytische Wirkung bereits unter dem Siedepunkte des Alkohols ein, so kann dieser mit dem Katalysator gemischt im Kolben erhitzt werden. Glyzerin liefert so mit Tonerde Akroleïn neben Polyglyzerinen[7]. Karbonsäuren erleiden außer dem Wasserverlust auch eine Abspaltung von CO_2 (aus zwei Molekülen: bis zu 75%):

$$2\,CH_3\cdot COOH = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Aceton.}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_3}.$$

Dieser Zerfall in Keton, ein Analogon der Kalksalzdestillation, wird hauptsächlich von den Erdalkalikarbonaten oder Zinkoxyd unter Druck katalysiert[8].

VII. Reduktion.

(Vgl. 2. Bd. 135 ff.)

1. Katalytische Hydrierung nach Sabatier und Senderens.

Die Verwendung von molekularem Wasserstoff und feinverteilten Metallen wurde 1897 von Sabatier und Senderens zuerst angewendet. Außer

---

[1] Ipatjew, B. 36, 1997 (1903); vgl. auch B. 34, 596, 3579 (1901); 35, 1047, 1057 (1902); 36, 1990, 2003, 2014 (1903); 37, 2986 (1904); C. 06, II, 86; Ehrenfeld, J. pr. [2] 67, 49, 428 (1903); Nef. A. 318, 187 (1901). — Der Apparat hierzu besteht in einer Röhre in heizbarem Luftbad (B. 36, 1991); statt dessen kann auch die Bouveault-Anordnung mit Tonerdefüllung benutzt werden (s. S. 288).

[2] Ipatjew, B. 37, 2988 (1904). [3] Senderens, Bl. [4] 3, 633, C. 08, II, 150.

[4] Senderens, C. r. 146, 125; C. 08, I, 1140.

[5] Senderens, C. r. 144, 1109; C. 07, II, 289; vgl. auch Ipatjew, C. 08, II, 1099.

[6] Ipatjew, Ж. 38, 92; C. 06, II, 87 (auch mit Tonerde als Katalysator).

[7] Senderens, C. r. 146, 1213 (1908). [8] Ipatjew, Ж. 40, 514; C. 08, II, 1099.

Nickel, welches für die meisten Fälle allein in Betracht kommt, dienen **Co, Fe, Cu, Pt** als Katalysatoren. Zusammenfassungen der großen Anzahl von Umwandlungen, die nach dieser Methode ausführbar sind, findet man Bl. [3] 33. I—XVIII (1905) (Sabatier); Sabatier und Senderens, A. chim. phys. [8] 4. 319, 433; C. 05. I. 1004, 1317; Mailhe, Chem. Ztg. 31. 1083, 1096, 1117, 1146, 1158 (1907); Aschan, „Alizyklische Verbindungen", S. 80, 409 ff.

Das feinverteilte Nickel wird am besten durch Reduktion des Oxydes im H_2-Strom dargestellt. Da es keine Spur Halogen oder Schwefel enthalten darf, gewinnt man das Oxyd durch Glühen des reinen Nitrates im Nickeltiegel. Der verwendete Wasserstoff muß ebenfalls absolut rein sein; man wäscht ihn mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung, leitet ihn dann durch konzentrierte Schwefelsäure und über glühendes Kupfer. Die Reduktion des Oxydes muß bei möglichst niedriger Temperatur (300—400°) vorgenommen werden. Man reduziert in dem Rohr, in welchem später die Hydrogenisation erfolgt, z. B. in einem Glasrohr von 1 m Länge und 1,5 cm lichter Weite, welches in einem Volhardschen Petroleumofen [1]) oder einem langgestreckten Ölbad liegt. Das Rohr kann auch elektrisch geheizt werden. Nickeloxyd und griesförmiger Bimsstein werden in gleichen Mengen gemischt, mit Wasser befeuchtet, getrocknet und zu einem groben Pulver zerbrochen; dieses wird im Rohr mit einer Schichtlänge von 50—80 cm untergebracht und mit Wasserstoff reduziert. Wenn kein Wasserdampf mehr entweicht, kann man die Reduktion als beendet ansehen. Das Metall ist sorgfältig vor Spuren von Luft zu schützen, da es durch diese rasch unwirksam gemacht wird. Man halte die Röhre deshalb stets unter Wasserstoffdruck. (Kupfer ist nicht so empfindlich wie Nickel.) Die Hydrierung mittels Ni und H_2 kann tagelang [2]) kontinuierlich fortgesetzt werden. Trotzdem wird die Aktivität des Metalles allmählich geringer, weil der Wasserstoff niemals absolut rein ist (AsH_3 z. B. vergiftet den Katalysator) und weil die Metalloberfläche einer allmählichen Karburierung unterliegt. Durch Halogene wird sie sofort unwirksam. Die Aktivität der „Metallfermente" ist wohl auf temporäre Bildung von Metallhydrüren [3]) zurückzuführen, wenn solche auch nicht direkt beobachtet sind [4]). Sie besitzen jedenfalls eine bedeutend größere Zerfallgeschwindigkeit und Aktivität als Palladiumhydrid [5]).

Zur Hydrierung werden Gase, wie Kohlenoxyd, Äthylen usw., mit Wasserstoff zugleich in das Rohr eingeleitet. Flüssige Körper, wie Benzol, auch Phenol, erwärmt man in einem dem Rohr vorgeschalteten oder angeschmolzenen Fraktionierkölbchen unter Durchleiten des H_2-Stroms so hoch, daß dieser einen Teil der Substanz mit sich nimmt. Oft genügt hierzu schon die Abwärme des Ofens. Schwerflüchtige Substanzen, wie Anilin, läßt man mittels kapillar ausgezogenen Tropftrichters an der Eintrittsstelle des H_2 direkt in das Rohr tropfen nicht flüchtige oder feste Körper, wie die mehrwertigen Phenole, im Porzellanschiffchen in die Röhre gleiten [6]). Die Hydrierungsprodukte werden in gut

[1]) Volhard, A. 284, 235 (1895). [2]) Brunel, C. r. 137, 1268 (1903).

[3]) Sabatier, Z. El. Ch. 9, 752 (1903); Theorie der Metallhydrüre und Wasserstoffokklusion bei der Sabatierschen Reduktion s. auch Fokin, C. 06, II, 758; 07, II, 1324.

[4]) Vgl. auch Mayer und Altmayer, B. 41, 3062 (1908).

[5]) Nach Ipatjew (Ж. 40, 1; C. 08, II, 480) katalysieren, wenigstens bei hohem Druck besonders Nickeloxyde, die noch im reduzierten Nickel enthalten sind, und zwar unter Mitwirkung von geringen Wassermengen. Ni und H_2O bilden naszierenden Wasserstoff welcher die Hydrierung bewirkt.

[6]) Mailhe, Ch. Z. 31, 1084 (1907); C. r. 146, 1193; C. 08, II, 240.

gekühlten Vorlagen aufgefangen. Oft müssen sie ein zweites oder drittes Mal das Rohr passieren, bis völlige Hydrierung erzielt ist. Das Temperaturoptimum liegt gewöhnlich bei 180—200°. Kupfer ist weniger wirksam, gestattet aber, was manchmal notwendig ist, die Anwendung höherer Temperaturen, bei welchen Nickel schon wieder den Zerfall bewirken würde.

Benzol, das sich sonst ohne Isomerisation zu Methylpentamethylen nicht hydrieren läßt, wird von Wasserstoff und reduziertem Nickel bei 180—190° vollständig in Zyklohexan, C_6H_{12}, verwandelt.

Darstellung von Zyklohexan aus Benzol. Man reguliert den Wasserstoffstrom so, daß man die Blasen in den Waschflaschen noch zählen kann, und erwärmt das Benzol, durch welches H_2 tritt, auf 30—40°. Nach 6—8 Stunden haben sich ca. 40 g Zyklohexan in der eisgekühlten Vorlage angesammelt. Ausbeute 95% vom Gewicht des verdampften Benzols. Kleine Mengen unveränderten Benzols entfernt man durch Schütteln mit einem Gemisch von 1 Teil konzentrierter Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure, welches nur das Benzol löst. Man wäscht mit etwas Natronlauge und Wasser, trocknet und destilliert. Siedepunkt des Zyklohexans 81°. Schmelzpunkt 6,5°.

Auf ähnliche Weise lassen sich die Homologen des Benzols reduzieren, also Toluol zu Methylzyklohexan, die Xylole zu den drei Dimethylzyklohexanen. Längere Seitenketten werden jedoch teilweise gespalten, besonders bei gesteigerter Temperatur, und schon Äthylbenzol liefert gewisse Mengen Methan und Methylzyklohexan. Man vermeidet deshalb höhere Temperaturen als 200°. Styrol geht in Äthylzyklohexan über, ebenso das Phenylacetylen; Naphtalin in Tetra- und Dekahydronaphtalin, Phenanthren und Anthracen[1]) in Oktohydride, letzteres auch in ein Perhydrid $C_{14}H_{24}$. Der Trimethylenring wird reduktiv zum Propan[2]) aufgespalten, das Dimethylmethylenzyklopropan $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C:C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ zum 2-Methylpentan[3]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Zyklopentadiën gibt Zyklopentan, Zyklohexen Zyklohexan, Menthen, Limonen, Sylvestren und Terpinen ein und dasselbe Methylisopropylzyklohexan. Pinen und Kamphen lagern zwei H-Atome an die Doppelbindung an.

Acetylen wird zugleich reduziert und polymerisiert und liefert neben Äthylen und Äthan eine petroleumähnliche Flüssigkeit, die aus höhermolekularen hydrierten Kohlenwasserstoffen besteht.

Phenol wird (bei 190—200°) in ein Gemisch von Zyklohexanol und Zyklohexanon verwandelt, welches durch katalytische Wasserstoffabspaltung (beim Leiten über Kupfer bei 300°) gänzlich in Zyklohexanon übergeführt oder durch Ni und H_2 bei 170° vollständig in Zyklohexanol verwandelt werden kann. Analog verhalten sich die Kresole und ihre höheren Homologen, sowie die Naphtole. Aus Resorzin und Brenzkatechin können Zyklohexandiole, aus Hydrochinon Chinit, aus Pyrogallol ein Triol gewonnen worden[4]).

Ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol, sind sehr leicht in die gesättigten umzuwandeln.

[1]) Schmidt und Mezger, B. 40, 4248 (1907).
[2]) Willstätter, B. 40, 4459 (1907). [3]) Zelinsky, B. 40, 4743 (1907).
[4]) Sabatier und Mailhe, C. r. 146, 1193; C. 08, II, 240.

CO und CO_2 gehen quantitativ in Methan über[1]. die Aldehyde und Ketone der Fettreihe und der alizyklischen Reihe in primäre bzw. sekundäre Alkohole, die Diketone in Glykole oder deren Anhydride; die aromatischen Aldehyde und Ketone liefern jedoch Kohlenwasserstoffe, so der Benzaldehyd Toluol. Benzil Dibenzyl, die Chinone andererseits Hydrochinone.

Aromatische Amine, wie Anilin, reagieren mit Ni und H_2 teils normal (Zyklohexylamin). teils werden sie reduktiv. bei zu hohen Temperaturen (über 270°) in NH_3 und Benzol oder in NH_3 und Dizyklohexylamin gespalten. Die alkylierten Basen (Methylanilin) liefern glatt die hydrierten Verbindungen (Methylzyklohexylamin $C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$). Heterozyklische Ringe werden fast stets geöffnet. Pyridin gibt, soweit es verändert wird, Amylamin, Indol (I) liefert Methyltoluidin (II).

$$\text{I. } C_6H_4\begin{matrix}—CH\diagdown \\ —NH\diagup\end{matrix}CH \longrightarrow \text{II. } C_6H_4\begin{matrix}—CH_3 \\ —NHCH_3\end{matrix}$$

Nitrokörper (Nitromethan) werden zu Aminen (Methylamin), Nitrobenzol zu Anilin und weiterhin zu Zyklohexylamin reduziert. Die Reaktion kann jedoch durch Anwendung von Kupfer und einer Temperatur von 320—350° auf der Anilinstufe festgehalten werden. α-Nitronaphtol gibt α-Naphtylamin. Die Oxime werden zu Aminen reduziert, Acetaldoxim zu Äthylamin (neben Di- und Triäthylamin und NH_3), Acetoxim zu Isopropylamin. Die Säureamide geben ebenfalls Amine, Acetamid also Äthylamin; in ähnlicher Weise verhalten sich die Nitrile.

Auffallend ist die Möglichkeit, nach der Sabatierschen Methode das Halogen aus dem aromatischen Kern reduktiv zu entfernen, da reduziertes Nickel sonst gegen Halogen sehr empfindlich ist. Chlorbenzol geht so bei 270—280° unter HCl-Bildung in Benzol über; das entstandene Nickelchlorür wird oberhalb 270° stets von neuem zu Metall reduziert.

2. Hydrierung mit Wasserstoff unter hohem Druck.

Die meisten der nach Sabatier ausführbaren Reaktionen gelingen noch rascher und oft mit guter Ausbeute, wenn man nach Ipatjew mit Katalysatoren wie **Nickeloxyd oder Eisen und Wasserstoff bei erhöhtem Druck arbeitet.**

Der hierzu benützte Apparat besteht aus einem Stahlrohr[2]) von 270—370 ccm Fassungsvermögen, welches verschraubt und mit Manometer und Gasventil versehen ist. Letzteres gestattet das Einpressen von Wasserstoff sowie das Ablassen der entstandenen Gase nach Vollendung des Versuchs.

Die Methode ist wertvoll zur Hydrierung von unvergasbaren Substanzen, die nach Sabatier nur schlecht reduziert werden können.

Benzol (25 g) liefert, mit Nickeloxyd (2 g) und Wasserstoff (100 bis 120 Atm.) 1½ Stunden auf 250° erhitzt, in theoretischer Ausbeute Hexahydrobenzol[3]). (Über 300° zersetzt sich dieses umgekehrt in H_2 und Benzol. Diphenyl gibt (mit Nickeloxyd als Katalysator) quantitativ Dizyklohexyl

---

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. 134, 514, 689; C. 02, I, 802, 974.
[2]) Ipatjew, B. 37, 2963 und 2983 (1904); 40, 1270 (1907) (Abbildung des Apparats).
[3]) Ipatjew, B. 40, 1280 (1907); ähnlich wirkt Nickelmetall in reduzierter Form.

Naphtalin, Anthracen und Phenanthren werden vollständig hydriert [1]. Dabei zeigt sich, daß der Katalysator Nickeloxyd kaum zu Metall reduziert wird.

Aliphatische Aldehyde und Ketone lassen sich zu ihren Alkoholen reduzieren. Anders in der aromatischen Reihe. Hier werden die Gruppen OH, CO, CHO, wenn sie in der Seitenkette stehen, bei den Katalysen unter Druck in den Kohlenwasserstoffrest übergeführt. Benzaldehyd liefert Toluol und Hexahydrotoluol, ebenso der Benzylalkohol; Benzoïn gibt Dibenzyl, Phenol dagegen Zyklohexanol, Hydrochinon Chinit, Phenyläther Zyklohexanol und Zyklohexyläther [2], Phtalsäure (als Kalisalz) gibt Hexahydrophtalsäure [2]) und Benzoësäure (als Natronsalz) Hexahydrobenzoësäure.

Die aromatischen Amine lassen sich, meist in guter Ausbeute, nach der Druckmethode ebenfalls vollständig hydrieren [3].

3. Hydrierung mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine bequeme Methode zur Wasserstoffanlagerung bietet die Anwendung von **Platinmohr** [4]. Sie gestattet, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten und so Umlagerungen zu vermeiden; insbesondere zersetzliche Verbindungen sind ihr Gebiet.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Oleïnalkohol, die mit Platinschwarz versetzt ist, Wasserstoff ein, so wird rasch und quantitativ Oktadezylalkohol gebildet. Aus Geraniol entsteht etwas schwieriger ein Gemisch von Dimethyloktanol und Dimethyloktan [5], aus Benzoësäure die Hexahydrobenzoësäure. Cholesterin wird quantitativ hydriert [6]; Ölsäure wird in Stearinsäure verwandelt [7].

Platin und die Platinmetalle katalysieren in dieser Richtung auch in Form von **Hydrosolen** [8]. Nitrobenzol geht beim Einleiten von Wasserstoff in seine mit flüssigem Palladiumhydrosol versetzte alkoholische Lösung zum Teil in Anilin über, Fumarsäure und Maleïnsäure in Bernsteinsäure, Zimtsäure in Hydrozimtsäure, Ölsäure in guter Ausbeute in Stearinsäure. Auch die Fette lagern den so aktivierten Wasserstoff an und lassen sich quantitativ in hochschmelzende, kristallisierte Massen verwandeln.

4. Kathodische Reduktion.

(Vgl. 1. Bd. 325ff.)

Es ist häufig beobachtet worden, daß das Kathodenmaterial von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reduktion ist; nicht selten ist dieser auf Katalysatorenwirkung zurückzuführen [9]. Aromatische Nitrokörper lassen sich in alkalischer Suspension vorteilhaft an der **Kupferkathode** zu Aminen reduzieren, die Reduktion von Pyridin zu Piperidin aber verläuft an **Bleikathoden** wesentlich schneller.

---

[1] Ipatjew, B. 41, 996 (1908). [2] Ipatjew, B. 41, 1001 (1908).
[3] Ipatjew, B. 41, 991 (1908). [4] Willstätter und Mayer, B. 41. 1475 (1908).
[5] Vgl. auch Enklaar, B. 41, 2084 (1908). [6] Willstätter, B. 41, 2199 (1908).
[7] Fokin, Ж. 38, 419; 39, 607; C. 06 II, 758; 07 II, 1324; Theorie der Metallhydrüre als Wasserstoffüberträger.
[8] Paal und Amberger, B. 38, 1406, 2414 (1905).
[9] Besonders die Metalle der Platingruppe und Ni, Co, Cu, welche Hydrüre liefern, scheinen hierzu geeignet zu sein. Fokin, C. 06 II, 758; 07 II, 1324.

Azobenzol wird in Benzidin umgewandelt, wenn man in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von **Vanadintrioxyd** elektrolysiert; während bei der Oxydation die höheren Vanadinoxyde den Sauerstoff übertragen, vermitteln die niederen hier die Reduktionswirkung.

In ähnlicher Weise läßt sich Azoxybenzol zu Hydrazobenzol reduzieren [1]); auch **Titanverbindungen** üben die geschilderte Überträgerwirkung aus [2]).

5. Andere Reduktionsmittel in Gegenwart von Katalysatoren.

Die bekannte Tatsache, daß bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen mit Eisen und Säure die erforderliche Menge der letzteren weit unter derjenigen steht, welche sich für die einfachste Umsetzungsgleichung berechnet, findet ihre Erklärung in der Überträgerwirkung von gebildetem **Eisenoxydulsalz.** Wendet man Eisen und Salzsäure an, so geht das gebildete Eisenchlorür, der Nitrogruppe Sauerstoff entziehend, in ein basisches Chlorid (wohl Fe_2Cl_4O) über, aus welchem sich mit weiterem metallischen Eisen das Chlorür regeneriert, etwa nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 24\,FeCl_2 + 4\,C_6H_5\cdot NO_2 + 4\,H_2O = 12\,Fe_2Cl_4O + 4\,C_6H_5NH_2.$$

$$\text{II.}\quad 12\,Fe_2Cl_4O + 9\,Fe = 3\,Fe_3O_4 + 24\,FeCl_2.$$

Demnach hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des vorhandenen Eisenchlorürs ab; durch Zusatz von mehr oder weniger Säure läßt sich also die Beschleunigung variieren. Zweckmäßig gibt man nur $\frac{1}{40}$ der nach der Gleichung ($C_6H_5\cdot NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = C_6H_5\cdot NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O$) berechneten Menge zu [3]). Auch Essigsäure läßt sich verwenden.

Die Reduktionswirkung der schwefligen Säure kann durch **Jodwasserstoff** in manchen Fällen beschleunigt werden [4]). Azobenzol wird auf diese Weise zu Benzidin reduziert. Bei dauernder Regeneration des Überträgers durch schweflige Säure genügen sehr kleine Mengen Jodwasserstoff, um viel Azobenzol zu reduzieren.

Darstellung von Benzidin. 45 Teile feingemahlenes Azobenzol werden in 250 Volumteilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 suspendiert und dem Gemenge 5 Teile Jodkalium zugesetzt. Alsdann leitet man durch diese Mischung SO_2-Gas, wobei man Sorge trägt, daß das sich ausscheidende Benzidinsulfat kein unangegriffenes Azobenzol einhüllt. Die schweflige Säure wird anfangs sehr rasch verbraucht. Das Benzidinsulfat wird abfiltriert, die Lauge wieder verwendet.

Homologe und Derivate des Azobenzols, wie Azotoluol, Azoanisol, Azobenzolsulfosäuren sind auf diesem Wege gleichfalls reduzierbar.

VIII. Halogenierung.

Die Geschwindigkeit der Halogenierung wird durch Halogenüberträger stark beeinflußt, die Wirkung derselben ist eine katalytische. Sie beteiligen sich alle an der Reaktion. Zwischenprodukte, z. B. molekulare Additionsprodukte von Aluminiumbromid an Benzol und Toluol, wie sie von Gustavson [5]) und von Bruner [6]) (Aluminiumbromid und Nitrobenzol) au

---

[1]) D.R.P. 172654; Frdl. VIII, 113. [2]) D.R.P. 168273; Frdl. VIII, 115.
[3]) Witt, Chem. Ind. (1887) 218. [4]) Bodenstein, D.R.P. 172569; Frdl. VIII, 1
[5]) Gustavson, B. 11, 1841, 2151 (1878). [6]) Bruner, Ph. Ch. 41, 526 (1902)

gefunden worden sind, spielen eine wichtige Rolle. Die Halogenübertragung ist nach ihrer kinetischen Seite hin eingehend untersucht[1]).

Die wichtigsten Chlorüberträger sind Eisen und Eisensalze (meist gleichgültig, in welcher Oxydationsstufe), Antimon-, Molybdän-, Phosphorpentachlorid, Schwefel, Zinn und Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid. Bromüberträger sind Eisen und Eisenbromid, Eisenchlorid, Aluminiumbromid, Jod, Zinkchlorid und Schwefel. Die Existenz von katalytisch wirkenden Jodüberträgern ist in Zweifel zu ziehen. Da Jod und Fluor ausschließlich auf indirektem Wege eingeführt werden, kommen für die Überträgerwirkung nur Chlorierung und Bromierung in Betracht.

1. Chlorierung.

m-Dinitrobenzol wird bei direkter Behandlung mit Chlor in der Hauptsache unter unvollständiger Eliminierung der Nitrogruppen in chlorierte Nitrobenzole und Dichlorbenzol verwandelt. Rascher und unter Schonung des Moleküls erreicht man die Chlorierung zum symmetrischen Dinitrochlorbenzol, wenn man Chlor bei Gegenwart von **Eisendraht** in das geschmolzene Dinitrobenzol einleitet[2]). In analoger Weise läßt sich Dinitronaphtalin chlorieren[3]).

Nitrobenzol selbst ist durch Chlor nur sehr schwer chlorierbar. Leitet man jedoch in ein Gemisch von 75 g Nitrobenzol und 9,56 g wasserfreien **Eisenchlorids** bei 100° einen langsamen Chlorstrom[4]), so bildet sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol.

Unterbricht man das Einleiten von Chlor bei der berechneten Gewichtszunahme, so erhält man Dichlornitrobenzol, durch Anwendung von Antimontrichlorid und der theoretischen Chlormenge Monochlornitrobenzol[5]).

Phtalsäureanhydrid wird von **Chlor und Antimonchloriden** zu Tetrachlorphtalsäurehydrid chloriert.

Die Anwendung von **Phosphorpentachlorid** erleichtert den Eintritt des Chlors in die Seitenkette des Toluols und beschleunigt die Reaktion mehrfach.

Darstellung von Benzylchlorid. Man leitet in ein Gemisch von 100 g kochendem Toluol und 5 g PCl_5 möglichst im Sonnenlicht einen kräftigen Chlorstrom ein, bis der Siedepunkt (in der Flüssigkeit gemessen) auf 155° gestiegen ist, was je nach Beleuchtung[6]) 6—8 Stunden dauert. Nach wiederholter fraktionierter Destillation erhält man neben Benzalchlorid 80 g reines Benzylchlorid. — Durch Einleiten größerer Chlormengen entstehen Benzalchlorid und Benzotrichlorid.

Die Beschleunigung der Chlorierung des o-Chlortoluols durch Phosphorpentachlorid entspricht dem angeführten Beispiel[7]).

Die Chlorierung der Essigsäure zu Monochloressigsäure geht rascher durch Zusatz von **Schwefel** vor sich[8]).

Darstellung von Chloressigsäure. Chlor wird in 800 g siedenden Eisessig, der Schwefel gelöst enthält, geleitet. (In der Kälte entsteht durch Chlor und Schwefel oder

---

[1]) Bruner, Ph. Ch. 41, 526 (1902); Slator, Ph. Ch. 45, 515 (1903); vgl. auch Goldschmidt, C. 03 II, 820.

[2]) D.R.P. 108165; Frdl. V, 51. [3]) D.R.P. 134306; Frdl. VI, 178.

[4]) Page, A. 225, 207 (1884). [5]) Beilstein und Kurbatow, A. 182, 102 (1876).

[6]) Schramm, B. 18, 606 (1885). [7]) Erdmann, A. 272, 149 (1893).

[8]) Auger und Béhal, Bl. [3] 2, 144 (1889).

Schwefelchloride nur Acetylchlorid.) Nach zwölf Stunden ist die Bildung von Chloressigsäure (1 kg), neben etwas Acetylchlorid, beendet. Aufarbeitung durch Destillation.

Über Chlorierung von Benzaldehyd mit **Zinkchlorid** [1]) als Überträger, von Benzol in Gegenwart von **Zinn** [2]) siehe die Originalliteratur.

Die Addition von Chlor an Acetylen, die an sich explosionsartig erfolgen kann, geht glatter durch Anwendung von Überträgern vor sich und hat technische Bedeutung erlangt. Geeignet sind hierfür **Chlorjod, Aluminiumchlorid** [3]), **Antimonpentachlorid** [4]), **Schwefelchlorür und Eisen** [5]).

2. Bromierung.

Die Verwendung von **Eisen in Drahtform** umgeht auch bei der Bromübertragung die Darstellung von wasserfreiem Eisenbromid.

Erhitzt man je 1 Mol. Bromäthyl und Brom mit Eisendraht im Einschmelzrohr 1 Stunde im Wasserbad, so entsteht glatt Äthylenbromid [6]). Beim Propylbromid zeigt sich besonders die Überträgerwirkung. Trotz heftiger Reaktion zwischen Bromid und Brom bleibt ein Teil des ersteren unverändert, Eisendraht aber führt die Reaktion glatt zu Ende. Benzol wird von Brom nur langsam angegriffen [7]), Eisenchlorid katalysiert die Bromierung über Monobrom- und Dibrombenzol bis zum Hexabrombenzol sehr rasch [8]). Das $FeCl_3$ wird dabei unter Salzsäurentwicklung in Eisenbromid verwandelt. Nitrobenzol, mit Eisenchlorid und Brom auf 100° erhitzt, geht glatt in (chlorfreies) p-Bromnitrobenzol über. Bei höherer Temperatur als 100° verwendet man zweckmäßig Eisenbromid.

Auch bei der Anwendung von **Aluminiumbromid** als Katalysator kann man vom Metall ausgehen, wenn man es in Brom löst. (Chrom und Chromverbindungen katalysieren die Halogenierung nicht [9]). α-Naphtol liefert auf diese Weise Pentabrom-α-Naphtol.

Darstellung von Pentabrom-α-Naphtol. In 150 g Brom trägt man nach und nach unter Abkühlung 1 g Aluminium ein, das sich unter Feuererscheinung löst, kühlt auf 0° ab und gibt allmählich 10 g α-Naphtol zu. Nach Beendigung der HBr-Entwicklung dunstet man das Brom ab. Der Rückstand liefert nach dem Auskochen mit Kumol das Pentabromderivat [10]). Ähnlich bromiert man p-Äthylphenol zum Tetrabrom-p-äthylphenol [11]).

Die Bromierung der Zyklohexanderivate mit Aluminiumbromid liefert bromierte Benzolkörper [12]); so gibt Hexahydro-p-xylol C_6H_{10}-1,4-$(CH_3)_2$ Tetrabrom-p-xylol C_6Br_4-1,4$(CH_3)_2$ und 1,3-Dimethylzyklohexan Tetrabrom-m-xylol [13]).

Solche Vorgänge sind jedoch manchmal von Isomerisierung begleitet Auf die zyklischen Terpene kann die Reaktion wegen auftretender Verharzung nicht angewendet werden. An ihre Stelle tritt die „erschöpfende" Bromierung mit **Jod** als Katalysator [14]). Die Bromwasserstoffadditionsprodukte der Terpene

[1]) D.R.P. 33064; Frdl. I, 146. [2]) Petricou, Bl. [3] 3, 189 (1890).
[3]) Mouneyrat, Bl. [3] 19, 448 (1898).
[4]) Ssabanejew, A. 216, 241, 262 (1883); Berthelot, A. Suppl. 7, 252 (1870).
[5]) D.R.P. 174068; Frdl. VIII, 18. [6]) V. Meyer u. Müller, B. 24, 4249 (1891).
[7]) Vgl. auch Bruner, Ph. Ch. 41, 527 Fußnote. [8]) Schäufelen, A. 231, 168 (1885).
[9]) Bruner, Ph. Ch. 41, 533 (1902). [10]) Blümlein, B. 17, 2486 (1884).
[11]) Zincke, A. 322, 188 (1902).
[12]) Markownikoff, C. r. 115, 440 (1892); B. 25, Ref. 857 (1892); A. 301, 188 (1898); Zelinsky, B. 31, 3207 (1898). [13]) Zelinsky, B. 28, 782 (1895).
[14]) Baeyer und Villiger, B. 31, 1401 (1898); 32, 2429 (1899).

werden hierbei in Derivate des Benzolhexabromids übergeführt [1]). Jod ist hier dem Eisen überlegen. Bei alizyklischen Verbindungen mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen treten bei der Bromierung [2]) mit Brom und Eisen leicht Ringsprengungen ein. Zyklobutenbromid $\begin{array}{l}CH_2-CHBr\\ \vert \quad\quad \vert\\ CH_2-CHBr\end{array}$ wird so in ein Tetrabrombutan übergeführt [3]). Während Eisendraht hierbei fast völlig unwirksam ist und auch im Sonnenlicht nur träge katalysiert, tritt bei Anwendung von Eisenpulver und Brom stürmische Reaktion und quantitative Addition ein.

Jod überträgt in ausgezeichneter Weise Brom [4]). CS_2 wird durch zweitägiges Erhitzen mit Brom und gewissen Mengen Jod in Tetrabromkohlenstoff verwandelt [5]), Benzol in Hexabrombenzol [6]) (bequemer durch Eisenchlorid, s. oben).

Wie die Chlorierung kann man auch die Bromierung der Essigsäure (und Propionsäure) durch **Schwefel** beschleunigen [7]).

Aromatische Amine, Chinolin usw. sind mit **Brom und Schwefelbromür** bromierbar [8]).

IX. Kondensation.

(Vgl. auch den Abschnitt von Kempf über Kondensation.)

1. Friedel-Craftssche Synthesen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen mittels Aluminiumchlorid.

Die Aluminiumchloridsynthesen [9]) verlaufen nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Chlormethyl}}{Cl \cdot CH_3} = \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 \cdot CH_3} + HCl$$

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{Cl \cdot CO \cdot CH_3} = \underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3} + HCl$$

Das Aluminiumchlorid ist ein Katalysator der Überträgerklasse, die Art seiner Einwirkung ist jedoch nicht für jede Reaktion sichergestellt. In vielen Fällen sind molekulare Additionsprodukte des Al_2Cl_6 an den Kohlenwasserstoff [10]) (z. B. $Al_2Cl_6 + 6\,C_6H_6$) isoliert worden, welche leicht mit Halogenalkylen reagieren und aluminiumhaltige, unter vermindertem Druck oft unzersetzt flüchtige Doppelverbindungen liefern. Gustavson [11]) beschreibt solche komplizierte Zwischenprodukte, z. B. Aluminiumchlorid-triäthylbenzol (aus Benzol, Chloräthyl und Al_2Cl_6), welches mit Wasser zersetzt Triäthylbenzol liefert. Diese Zwischenglieder sind äußerst reaktionsfähig und können eine größere Anzahl von Benzolmolekülen addieren. Sie gestatten, ohne Mitwirkung von freiem Aluminiumchlorid, die Alkylierung dieser addierten Benzolmoleküle durch weitere Mengen Chloräthyl. Mit Säurechloriden und Al_2Cl_6 kann man Doppelbindungen vom Typus $(R \cdot CO \cdot Cl)_2Al_2Cl_6$ darstellen, welche mit Kohlenwasserstoffen unter Salzsäureentbindung kristallisierte Komplexkörper des Al_2Cl_6 mit Keton liefern [12]).

[1]) Ausführungsform s. Stoermer, „Oxydation“ dieses Handb., 2. Bd. 56—57.
[2]) Bei der Bromierung des Trimethylens übt HBr katalytische Wirkung aus. Gustavson, C. r. 131, 273; C. 00, II, 465 (1900).
[3]) Willstätter und Bruce, B. 40, 3979 Anm., 3983, 3992 (1907).
[4]) H. Müller, Soc. 15, 41 (1862). [5]) Bolas und Groves, B. 3, 508 (1870).
[6]) Geßner, B. 9, 1507 (1876). [7]) Genvresse, Bl. [3] 7, 365 (1892); 11, 888 (1904).
[8]) Edinger, J. pr. [2] 54, 357 (1896). [9]) Friedel und Crafts, Bl. 29, 2 (1877).
[10]) Bruner, Ph. Ch. 41, 526 (1902) Molverbindungen von Al_2Cl_6 und Nitrobenzol.
[11]) Gustavson, J. pr. [2] 68, 209 (1903). [12]) Perrier, B. 33, 815 (1900).

Das Aluminiumchlorid wirkt als Katalysator proportional seiner Konzentration. Diese nimmt ab, wenn das Aluminiumchlorid von den Reaktionsprodukten gebunden wird, woraus sich die Notwendigkeit, große Katalysatormengen anzuwenden, ergibt. Nicht in allen Fällen, wo Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel angewendet wird, läßt sich von Katalyse sprechen. Bei der Bildung von o-Ketonsäuren, z. B. aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid, verändert sich die Konzentration des letzteren dauernd dadurch, daß es unter Salzsäureabspaltung (1 Mol.) in ein komplexes Aluminiumsalz der o-Benzoylbenzoësäure übergeht [1]):

$$\underset{\text{(intermediäre Komplexverbindung)}}{C_8H_4O_3 \cdot Al_2Cl_6 \cdot C_6H_6} \longrightarrow HCl + C_{14}H_9O_3 \cdot Al_2Cl_5$$

Bei der Darstellung von Benzolhomologen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid macht sich die generelle Eigenschaft der Katalysatoren, den Prozeß auch im umgekehrten Sinne zu beschleunigen, bemerkbar. Nach dem Schema

$$C_6H_6 + Cl \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C_2H_5 + HCl$$

werden Alkylgruppen unter Regenerierung des Halogenalkyls wieder abgespalten. Diese Reversion [2]), sowie der Eintritt mehrerer Alkyle in den Benzolkern beeinträchtigt die Ausbeute bei der Kohlenwasserstoffsynthese oft sehr. Benzolhomologe liefern häufig bessere Resultate als Benzol selbst, Halogenbenzole schlechtere.

Zur **Darstellung von Aethylbenzol** verfährt man (unter Anwendung eines größeren Benzolüberschusses, welcher zur Verhinderung der zu heftigen Einwirkung des Aluminiumchlorids und der Harzbildung immer zu empfehlen ist) so, daß man 10 Teile Bromäthyl und 100 Teile Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, und allmählich 2 Teile Al_2Cl_6 einträgt; der entwickelte Bromwasserstoff wird in einem tarierten Gefäß aufgefangen. Sein Gewicht entspricht meist der Theorie (auf Bromäthyl bezogen). Man gießt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Wasser, trocknet die abgehobene Ölschicht mit $CaCl_2$ und scheidet aus ihr durch Fraktionieren das Äthylbenzol (Fraktion 133—135°) ab.

Schwefelkohlenstoff ist oft ein geeignetes Verdünnungsmittel [3]). Die entstandenen höheren Benzolhomologen (Diäthyl-, Triäthylbenzol) kann man durch Abspaltung von Äthylgruppen (vgl. oben) (Behandeln mit weiteren Mengen Benzol und Al_2Cl_6) zum großen Teile in Äthylbenzol verwandeln [4]). Solche Absplitterung der Seitenketten wird durch Einleiten von Salzsäuregas sehr begünstigt.

Weit ausgedehntere Anwendung als zur Kohlenwasserstoffsynthese findet **Aluminiumchlorid zur Ketondarstellung.** Auch hier wird man meist mit Verdünnungsmitteln, wie CS_2, Ligroïn von verschiedenem Siedepunkt [5]), Nitrobenzol [6]) arbeiten. Letzteres geht die Friedel-Craftssche Reaktion so gut wie nicht ein und gestattet (durch sein Lösungsvermögen für Al_2Cl_6) im homogenen System zu operieren.

Zur **Ketonbildung** mischt man unter Feuchtigkeitsausschluß die Säurechloride und Kohlenwasserstoffe in molekularen Mengen und gibt CS_2 bis zur klaren Lösung zu [7]). In einem Kolben mit Rückflußkühler befindet sich eine weitere Menge CS_2, deren Volumen dem des Reaktionsgemischs etwa gleicht, und soviel Al_2Cl_6 als die angewandte Säurechloridmenge wiegt. Obiges Reaktionsgemisch wird nun langsam durch den Kühler oder einen Kolben-

---

[1]) Heller und Schülke, B. 41, 3627 (1908); Z. Ang. 19, 669 (1906).
[2]) Anschütz, A. 235, 177 (1886). [3]) Anschütz, A. 235, 207 (1886).
[4]) Radziewanowski, B. 27, 3235 (1894). [5]) Elbs, J. pr. 41, 147 (1890).
[6]) Behn, D.R.P. 95901; Frdl. V, 143. [7]) Elbs, J. pr. 33, 181 (1886).

aufsatz zugegeben, wobei man immer das Abflauen der Reaktion abwartet. Endlich erwärmt man auf dem Wasserbad, bis die HCl-Entwicklung nahezu aufhört, zersetzt nach dem Erkalten das Gemisch mit kleinen Wassermengen, destilliert die flüchtigen Anteile mit Dampf ab und reinigt das entstandene schwere Ketonöl durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Tonerde. Die Ausbeute an destilliertem Keton beträgt meist 50—80% der theoretischen.

Manchmal kommt man mit geringeren Mengen Al_2Cl_6 (bis zur Hälfte der oben angegebenen) aus, in den meisten Fällen jedoch wird der Katalysator durch das entstandene Keton gebunden und unwirksam gemacht.

Man kann auch zweckmäßig so verfahren, daß man das Aluminiumchlorid in das verdünnte Kohlenwasserstoff-Säurechloridgemisch in zerkleinertem Zustand nach und nach einträgt.

Hydroxyle oder Amingruppe, die gegen Salzsäure empfindlich sind, müssen durch Veresterung bez. Acetylierung geschützt werden. (Phenoläther sind oft zur Kondensation nach der Al_2Cl_6-Methode besser geeignet als Kohlenwasserstoffe.)

Eine wesentliche katalytische Beschleunigung der Aluminiumchloridkondensation kann man durch Einleiten von **Chlorwasserstoff** z. B. bei der Darstellung von Benzolsulfinsäure[1]) aus Benzol, SO_2 und Al_2Cl_6 erzielen (intermediäre Bildung von Schwefligsäurechlorid, HSO_2Cl?). Der wirkliche Überträger ist hier wohl in einem Zwischenprodukt $SO_2 \cdot AlCl_2$ zu suchen, welches[2]) schon allein mit Benzol, besser unter HCl- oder Al_2Cl_6-Zusatz, reagiert.

Von wesentlichem Einfluß auf die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids[3]) ist oft eine kleine Verunreinigung mit Oxychloriden, die durch Feuchtigkeitsspuren hervorgerufen ist. Frisch dargestelltes und unter Feuchtigkeitsabschluß zerkleinertes Al_2Cl_6 ist gelegentlich geeignet, die Reaktionsbahn abzulenken; deshalb ist für manche Zwecke altes, schon etwas korrodiertes Chlorid vorzuziehen[3]). Eine allgemeingültige Regel läßt sich hierfür nicht aufstellen.

Ersatz des Aluminiumchlorids. Um obige Unzuverlässigkeit auszuschalten, kann man das Al_2Cl_6 während der Reaktion erzeugen, wenn man z. B. Benzol und etwas Aluminium (in Spänen) mit HCl-Gas kurze Zeit behandelt[4]). Tropft man dann Benzylchlorid zu, so geht die Kondensation sehr lebhaft vor sich. In gleicher Weise lassen sich Aluminium und Quecksilberchlorid, welche heftig aufeinander einwirken, verwenden[4]).

Besonders bei Ketonsynthesen kann Eisenchlorid das Chloraluminium ersetzen[5]). Es bildet gleichfalls molekulare Additionsprodukte[6]) (wie $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$) und wird ebenso durch die entstehenden Ketone größtenteils unwirksam gemacht. In den Benzolkern treten bei Anwendung von Eisenchlorid nur je ein Säure- bzw. Alkylrest ein, nur bei den mehrwertigen Phenolen entstehen Diketone. Auch Chlorzink ist öfters mit Erfolg verwendet worden.

Darstellung von Dimethylacetophenon. 100 g sublimiertes Eisenchlorid[7]) werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit CS_2 bedeckt und tropfenweise mit einem Gemisch

[1]) Knoevenagel und Kenner, B. 41, 3315 (1908).
[2]) Andrianowsky, Bl. [2] 31, 199, 495 (1879); Ber. 12, 688, 853 (1879).
[3]) Biltz, B. 26, 1990 (1893); V. Meyer, B. 29, 847 (1896); Scholl, B. 32, 3492 (1899).
[4]) Radziewanowski, B. 28, 1135 (1895).
[5]) Nencki, B. 30, 1766 (1897); 32, 2414 (1899); Meissel, B. 32, 2419 (1899).
[6]) Vgl. auch Boeseken, B. 33, 816 (1900). [7]) Meissel, B. 32, 2420 (1899).

aus 100 g m-Xylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Portionen versetzt. Nach einiger Zeit rührt man um, bis die lebhafte und gleichmäßige HCl-Entwicklung nachgelassen hat. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl anfangs mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird CS_2 und m-Xylol mit Dampf abgeblasen, das Dimethylacetophenon getrocknet und destilliert[1]). Ausbente 75 %.

2. Zinckesche Synthese unter Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Zink.

An die Aluminiumchloridsynthesen schließt sich die schon 1870 von Zincke gemachte Beobachtung an, *daß aromatisch gebundener Wasserstoff mit Halogen aus Halogenalkylen als Halogenwasserstoff austritt, wenn man etwas Zinkstaub in das erwärmte Reaktionsgemisch einträgt.* Benzol und Benzylchlorid liefern so unter lebhafter HCl-Entwicklung Diphenylmethan: $C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = HCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Auch Säurechloride (Benzoylchlorid) lassen sich (zur Ketonbildung) verwenden, an Stelle des Benzols seine Homologen, Naphtalin, Phenole und Anilin. Die Wirkung des Zinks, das sich nach der Reaktion größtenteils unverändert vorfindet, besteht wohl in der Abspaltung geringer Mengen Salzsäuregas, welches seinerseits in Verbindung mit gebildetem Chlorzink die Gesamtreaktion katalysiert. Mit geringerem Erfolge lassen sich auch Eisen und Kupfer verwenden. Im allgemeinen tritt die Zinckesche Methode an Bedeutung stark hinter der Aluminiumchloridsynthese zurück[2]).

3. Aldehydsynthese nach Gattermann.

(Vgl. den Abschnitt über die Aldehyde.)

Die Bildung von aromatischen Aldehyden durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäuregas[3]) auf Benzol und seine Homologe wird von Kupferchlorür und Aluminiumchlorid katalysiert.

Kupferchlorür bildet durch sein Additionsvermögen den ungesättigten Verbindungen gegenüber wahrscheinlich als Zwischenprodukt Ameisensäurechlorid aus CO und HCl, welches dann, entsprechend der Friedel-Craftsschen Reaktion, durch Al_2Cl_6 mit Benzol kondensiert wird. Der Vorgang läßt sich durch folgende Endgleichung zum Ausdruck bringen:

$$C_6H_5 \cdot H + Cl \cdot COH = HCl + C_6H_5 \cdot COH.$$

Die Substitution erfolgt stets in p-Stellung zu Alkylresten; Phenoläther werden im Gegensatz zur normalen Friedel-Craftsschen Reaktion nicht angegriffen.

Über die **Darstellung der Aldehyde nach der CO-Methode** vgl. den Abschnitt über Aldehyde.

4. Benzoïnkondensation.

Die Kondensation zweier Moleküle eines aromatischen Aldehyds unter der Einwirkung einer kleinen Menge Zyankalium wurde bis vor kurzem auf

---

[1]) Vgl. auch ähnliche Methoden, Gurewitsch, B. 32, 2424; Rózycki, B. 32, 2428 (1899).

[2]) Näheres über die Zinckesche Methode s. Elbs, Synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipz. 1891, Band II, 122.

[3]) Gattermann und Koch, B. 30, 1622 (1897); 31, 1149 (1898).

den Säurecharakter der Aldehyde zurückgeführt[1]. Danach bildet sich zunächst aus Benzaldehyd und Zyankalium Benzaldehydkalium:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot COH + CNK = C_6H_5 \cdot COK + HCN.$$

Die entstandene Blausäure lagert sich dann unter Bildung von Mandelsäurenitril an ein zweites Aldehydmolekül an:

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot COH + HCN = C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot CN.$$

Wenn nun ein Mol. Benzaldehydkalium auf ein Mol. Mandelsäurenitril unter Regenerierung von KCN reagiert, entsteht Benzoïn:

$$\text{III. } C_6H_5 \cdot COK + C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot CN = C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_5 + KCN.$$

Eine kleine Menge KCN kann also große Mengen Benzaldehyd (oder andere zyklische Aldehyde) katalysieren.

Die Ursache dieser Kondensation ist aber wohl in einer spezifischen Zyanionenkatalyse zu suchen[2]. Natriumzyanid und Bariumzyanid, die ebenso starke Elektrolyte wie Zyankalium sind, katalysieren in gleicher Weise, während komplexbildende Zyanide, wie $Hg(CN)_2$ das KCN unwirksam machen können.

Freie Blausäure ist zur Benzoïnkondensation unbrauchbar[3], da sie nur äußerst wenig in Ionen gespalten ist und so nicht die erforderliche Ionenkonzentration liefert. Ebenso ist freies Alkali hier kein Katalysator, die schwach alkalische Reaktion der KCN-Lösungen also ohne Bedeutung für die Katalyse.

Zur **Darstellung von Benzoïn** mischt man 200 g Benzaldehyd in 400 ccm Alkohol und 20 g reines Zyankalium in 200 ccm Wasser und kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoïn ab, das unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert wird. Die erste Mutterlauge liefert beim abermaligen Kochen mit 10 g KCN noch einige Gramm Benzoïn. Gesamtausbeute 90% der Theorie.

5. Kondensation durch Alkali.

Die kondensierende Wirkung der Alkalien auf Karbonylverbindungen (z. B. auf Gemische von Aldehyden mit Aldehyden oder Ketonen: also die Aldolkondensation, Mesityloxydbildung usw.) *ist, ebenso wie der reziproke Vorgang der Spaltung auf Hydroxylionenkatalyse zurückzuführen.* Genaueres s. unter „Kondensation“. Koelichen hat einen solchen Kondensationsvorgang eingehend an der Hand der Acetonkondensation durch Alkali (Bildung von Diacetonalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2\,OH$) kinetisch untersucht und dabei auch den starken katalytischen Einfluß von Neutralsalzen (wie er bei der Esterverseifung und Zuckerinversion auftritt) konstatieren können[4].

---

[1]) Knoevenagel und Chalanay, B. 25, 293 (1892); Breuer und Zincke, A. 198, 150 (1879).

[2]) Bredig und Stern, Z. El. Ch. 10, 582 (1904).

[3]) Zincke, B. 9, 1772 (1876).

[4]) Koelichen, Ph. Ch. 33, 129 (1900).

X. Arylierung.

Der Ersatz von Wasserstoff im Ammoniak oder in Aminen durch den Phenylrest ist nur schwer zu erreichen. o-Chlorbenzoësäure läßt sich selbst bei hohem Druck und höherer Temperatur mit wäßrigem Ammoniak oder Methylamin nicht in nennenswertem Maße in Anthranilsäure (Methylanthranilsäure) überführen [1]. *Eine enorme Beschleunigung solcher Alkylierung bewirkt Kupfer, als Pulver oder Bronze angewandt.*

Außer der Einwirkung der Amine werden auch die Umsetzungen der Phenole[2]), Thiophenole[3]), Sulfinsäuren[4]) mit Halogenbenzolderivaten katalysiert:

$$C_6H_4(Cl)(COOK) + H_2N \cdot C_6H_5 - HCl + C_6H_5 - NH - C_6H_4 - COOK$$

o-Chlorbenzoësaures Kali — Anilin — Phenylanthranilsäure

Brombenzol und Kaliumphenolat liefern so Phenyläther[5]):

$$C_6H_5Br + KO \cdot C_6H_5 = KBr + C_6H_5 - O - C_6H_5$$

o-Chlorbenzoësaures Kali und Thiophenolkalium Phenylthiosalizylsäure:

$$C_6H_4(Cl)(COOK) + KS \cdot C_6H_5 = KCl + C_6H_4(COOK) - S - C_6H_5$$

o-Chlorbenzoësaures Kali und benzolsulfinsaures Kali Diphenylsulfon-o-karbonsäure:

$$C_6H_4(Cl)(COOK) + KSO_2 \cdot C_6H_5 = KCl + C_6H_4(COOK) - SO_2 - C_6H_5$$

Die technisch wichtigste Anwendung derartiger Katalysen mittels Kupfer besteht in der Methode zur Darstellung von Phenylglyzinkarbonsäure.

Der Zusatz von Kupfer zur wäßrigen Lösung von chlorbenzoësaurem Kali, Glykokollkalium und Kaliumkarbonat gestattet in viermal schnellerer Zeit die Reaktion durchzuführen [6]).

Darstellung von Phenylglyzin-o-karbonsäure. 195 Teile o-chlorbenzoësaures Kali, 75 Teile Glykokoll, 56 Teile Kaliumhydroxyd (100 %), 70 Teile K_2CO_3 werden mit ca. 150 Teilen Wasser und 0,2 Teilen Kupferpulver im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Es bilden sich reichlich Kristalle (von phenylglyzinkarbonsaurem Kali), die durch heißes Wasser wieder in Lösung gebracht werden. Man filtriert in überschüssige Säure, worauf sich die Phenylglyzin-o-karbonsäure in fast theoretischer Menge abscheidet.

o-Chlorbenzoësäure und Anilin liefern Phenylanthranilsäure $(C_6H_5 \cdot NH)\,C_6H_4\,COOH$.

Darstellung von Phenylanthranilsäure. 10 g o-Chlorbenzoësäure, 10 g K_2CO_3, 40 ccm frisch destilliertes Anilin und 0,1 g Naturkupfer C werden in einem Kolben mit Kühlrohr zum Sieden erhitzt. Die Säure löst sich auf und es entwickelt sich Wasserdampf, der teilweise durch das Kühlrohr entweicht. Nach zwei Stunden ist der größte Teil des K_2CO_3 in Lösung gegangen und die Reaktion beendigt. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer bläulichen, strahligen Masse. Unverbrauchtes Anilin wird mit Dampf abgeblasen

---

[1]) Vgl. auch D.R.P. 145604; Frdl. VII, 119.

[2]) Ullmann und Zlokasoff, B. 38, 2111 (1905); Ullmann und Mouraview-Winigradoff, B. 38, 2211 (1905).

[3]) Goldberg, B. 37, 4526 (1904). [4]) Ullmann und Lehner, B. 38, 729 (1905).

[5]) Ullmann und Sponagel, A. 350, 83 (1906). [6]) D.R.P. 143902; Frdl. VII, 262.

und aus der filtrierten Lösung die Phenylanthranilsäure[1]) (Diphenylamin-o-karbonsäure) mit Salzsäure in der Hitze ausgefällt. Ausbeute 97% der Theorie.

An Stelle der aromatischen Amine können auch ihre Sulfosäuren[2]) verwendet werden (Bildung von Diphenylamin-karbon-sulfosäuren) oder anderweitig substituierte Amine wie Aminoazobenzol[3]):

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\COOH\end{cases} + C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

Benzolazodiphenylamin-o-karbonsäure.

Die Umsetzung von p-substituierten Dihalogenbenzolen mit Anilin und anderen Aminen liefert phenylierte Phenylendiaminderivate[4]).

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + Br\cdot C_6H_4\cdot Br = 2\,HBr + C_6H_4(COOH)-NH-C_6H_4-NH-C_6H_4(COOH)$$

p-Phenylendianthranilsäure.

Säureamide lassen sich mit Brombenzol und Kupfer zu Säureaniliden phenylieren[5]):

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + Br\cdot C_6H_5 = HBr + C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Schließlich kann nach der Kupfermethode auch das dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks durch Phenyl ersetzt werden[6]):

$$C_6H_4(COOH)-NH-C_6H_5 + J\cdot C_6H_5 = C_6H_4(COOH)-N(C_6H_5)-C_6H_5 + HJ$$

Triphenylaminkarbonsäure.

Darstellung von Triphenylaminkarbonsäure (Diphenylanthranilsäure). 15 g Phenylanthranilsäure (1 Mol.), 15 ccm Jodbenzol (1 Mol.), 7.5 g K_2CO_3 und etwas Kupfer werden mit 50 ccm Nitrobenzol am Rückflußkühler im Ölbad (200—215°) zwei bis drei Stunden zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung des Nitrobenzols und unverbrauchten Jodbenzols behandelt man mit Wasserdampf, kühlt die braungefärbte Lösung ab, filtriert und versetzt mit Salzsäure. Die Triphenylaminkarbonsäure (Diphenylanthranilsäure) scheidet sich in gelben Aggregaten aus und kann von unveränderter Phenylanthranilsäure durch vorsichtiges Behandeln mit warmem Alkohol befreit werden. Ausbeute 78% der Theorie (Anwendung von 3—4 Mol. Jodbenzol steigert dieselbe auf 94%).

In analoger Weise kann Triphenylamin durch Phenylieren von Diphenylamin mit Jodbenzol und Kupfer als Katalysator gewonnen werden.

XI. Diazotierung.

Lange Zeit wurden die Sulfosäuren der Aminonaphtole für nicht diazotierbar gehalten[7]); manche liefern Diazokörper in schlechter Ausbeute[8]). In den meisten Fällen wirkt die salpetrige Säure oxydierend[9]) und verursacht die Bildung von Naphtochinonsulfosäuren.

[1]) Zur Phenylanthranilsäure gelangt man auch, wenn man Anthranilsäure und Brombenzol in Gegenwart von Kupfer (und K_2CO_3) erhitzt. Ausbeute 99% der Theorie. Goldberg, B. 39, 1691 (1906).

[2]) D.R.P. 146102; Frdl. VII, 123. [3]) D.R.P. 146950; Frdl. VII, 123.

[4]) Goldberg, B. 39, 1694 (1906); vgl. auch D.R.P. 173523; Frdl. VIII, 161.

[5]) Goldberg, B. 39, 1692 (1906). [6]) Goldberg u. Nimerovsky, B. 40, 2448 (1907).

[7]) Witt, B. 21, 3475 (1888). [8]) Reverdin u. de la Harpe, B. 26, 1283 (1893).

[9]) Böniger, B. 27, 24 (1894).

Durch Zusatz geringer Mengen eines neutralen Kuprisalzes läßt sich nicht nur eine bedeutende Beschleunigung der Diazotierung erreichen, sondern auch die Oxydationswirkung der salpetrigen Säure auf ein Minimum reduzieren oder völlig unterdrücken[1].

Kupferchlorür und andere Kuprosalze werden durch salpetrige Säure zur Kupriform oxydiert. Daher tritt auch bei Anwendung dieser Salze dieselbe katalytische Wirkung ein. (Ferro- und basische Ferrisalze katalysieren in beschränktem Maße in gleicher Richtung.)

Darstellung von 1-Diazo-2-naphtolsulfosäure. Vermischt man eine mit Eis gekühlte dünne Paste von 12 kg 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure in 50 l Wasser mit einer kalten konzentrierten Lösung von 1 kg Kupfersulfat und läßt alsbald unter Rühren eine konzentrierte Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in dünnem Strahle zufließen, so findet sofort Diazotierung statt. Die klare orangegelbe Lösung filtriert man von etwas unveränderter Aminosäure ab und fällt durch konzentrierte Salzsäure die 1-Diazo-2-naphtolsulfosäure als dicken Kristallbrei aus.

In ähnlicher Weise werden die Aminonaphtole selbst in ihre Diazoverbindungen bz. Diazooxyde übergeführt[2]. Ohne Kupfersalz geht die Diazotierung nur schwer von statten.

Darstellung von Naphtalin-1,2-Diazooxyd. 20 kg 1-Amino-2-naphtol, gelöst in 1500 l Wasser, läßt man unter Rühren langsam zu einer Lösung von 8 kg Na-Nitrit und 5 kg Kupfersulfat in 500 l Wasser fließen. Die beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten auftretende graugelbe Trübung verschwindet rasch wieder. Aus der filtrierten Lösung kann man entweder das Naphtalin-1,2-diazooxyd durch Kochsalz abscheiden, oder die Lösung selbst nach dem Behandeln mit Soda und Abfiltrieren des Kupferkarbonats zur Kuppelung verwenden.

XII. Eliminierung der Diazogruppe.

(Vgl. den Abschnitt: Diazogruppe.)

XIII. Sulfierung bei Gegenwart von Quecksilbersalzen.

1. Sulfierung von Anthrachinon.

Behandelt man Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure in der Hitze, so erhält man Sulfosäuren, welche die SO_3H-Gruppen in β-Stellung zu den Karbonylen tragen. Die α-Sulfosäuren werden im besten Falle in minimaler Ausbeute erhalten[3]. In der Hauptsache entstehen also aus Anthrachinon die folgenden drei Sulfosäuren:

CO, CO, SO_3H — β-Sulfosäure

HO_3S, CO, CO, SO_3H — HO_3S, CO, CO, SO_3H — Disulfosäuren

Eine Ablenkung der Reaktionsbahn läßt sich nun katalytisch sehr zugunsten der α-Sulfosäuren durch Zusatz von **Quecksilbersulfat** *erreichen*[4]. Die Sulfierung erfolgt hierbei nicht bloß in veränderter Richtung.

---

[1]) Geigy, D.R.P. 171024; Frdl. VIII, 640.
[2]) Geigy, D.R.P. 172446; Frdl. VIII, 646.
[3]) Dünschmann, B. 37, 331 (1904); Liebermann und Pleus, B. 37, 646 (1904).
[4]) Iljinsky, B. 36, 4194 (1903); Schmidt, B. 37, 66 (1904).

sondern geht auch bei niedrigerer Temperatur und geringerem Anhydridgehalt der Schwefelsäure vor sich; die α-Sulfosäuren entstehen in guter Ausbeute. Die 1,5- und 1,8-Disulfosäuren lassen sich auf diesem Wege über die α-Monoanthrachinonsulfosäure durch energischere Einwirkung des Sulfierungsmittels erhalten. Die Bildung von quecksilberorganischen Zwischenkörpern ist wahrscheinlich.

Darstellung von Anthrachinon-α-monosulfosäure. 100 g Anthrachinon, 0,5 g Quecksilber, 110 g rauchende Schwefelsäure von 29% SO_3 werden drei Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die flüssige Masse in ca. 800 g kaltes Wasser eingetragen, verkocht und von unangegriffenem Anthrachinon befreit. In dem sulfierten Teil (ca. 70% des angewandten Anthrachinons) befindet sich als Hauptprodukt die Anthrachinon-α-monosulfosäure (neben Disulfosäuren). Ihre Isolierung erfolgt am besten als Kalium- oder Kalziumsalz[1]).

Andere Darstellungsmethode[2]). 100 g Anthrachinon, 1 g Merkurosulfat (beide fein zerrieben, da hiervon die Löslichkeit der Quecksilberverbindung in Schwefelsäure abhängt) und 120 g Oleum von 20% SO_3 werden unter Rühren eine Stunde auf 150° erhitzt. Die Masse wird hierauf mit 1400 ccm Wasser vermischt, durchgekocht und vom Anthrachinon befreit. Das klare Filtrat wird auf 80—90° erhitzt und langsam mit 60 ccm einer gesättigten KCl-Lösung versetzt, wobei sich das Anthrachinon-α-monosulfosaure Kali in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Das Salz wird bei einer Temperatur von 60—70° abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 75%, berechnet auf das sulfierte Anthrachinon.

Darstellung von 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren. Man erhitzt[3]) 100 g Anthrachinon, 1 g Quecksilber, 200 g Schwefelsäure mit 40% SO_3-Gehalt langsam auf 160° und hält das Gemisch eine Stunde auf dieser Temperatur. Die Hauptmenge der Sulfosäuren besteht aus 1,5-Disulfosäure. Neben 1,8- treten auch geringe Mengen von 1,7- und 1,6(?)-Säure auf[4]). Die Trennung erfolgt mittels der Kalksalze.

Andere **Darstellung von 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren**. Sie können auch erhalten werden, wenn man 100 g Anthrachinon, 1 g gefälltes Quecksilberoxyd und 200 g Oleum von 40—45% SO_3 auf 130° erhitzt[2]), wobei in der Regel unter Selbsterwärmung starke Reaktion eintritt. 150—160° soll nicht überschritten werden. Man erhitzt so lange, bis eine in Wasser gegossene Probe sich vollkommen klar löst und das SO_3 fast ganz verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die gebildete 1,5-Disulfosäure in Kristallen quantitativ ab, während die 1,8-Säure gelöst bleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man das Gemisch mit 100—200 g Schwefelsäure von 60° Bé., saugt die 1,5-Säure über Asbest ab und wäscht mit Schwefelsäure derselben Konzentration. Die von der 1,5-Säure abfiltrierte Lösung wird mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser vermischt; beim Erkalten scheidet sich die 1,8-Säure in Nadeln ab. Reinigung durch Umkristallisieren aus Salzsäure oder über die Kalisalze[5]).

In ähnlicher Weise wie zur Sulfierung läßt sich die katalytische Wirkung der Quecksilbersalze auch zur Oxydation der Anthrachinonderivate verwenden, wenn man die gebildeten Hydroxylgruppen durch gleichzeitige Zugabe von Borsäure verestert (mit oder ohne Zugabe von weiteren Oxydationsmitteln, wie Natriumnitrit)[6]).

Die Umkehrung der Sulfierung des Anthrachinons in Gegenwart des Katalysators Quecksilbersulfat ist ebenfalls bekannt[7]). Die Hydrolyse der Anthrachinon-α-Sulfosäure (Bildung von Anthrachinon)

---

[1]) Iljinsky, B. 36, 4194 (1903).

[2]) Schmidt, B. 37, 66 (1904).

[3]) Iljinsky, B. 36, 4197 (1903).

[4]) Über die Darstellung der 1,7-Disulfosäure aus α-Monosulfosäure s. Iljinsky, B. 36, 4198.

[5]) Vgl. auch D.R.P. 157123; Frdl. VIII, 230; 149801; Frdl. VII, 144.

[6]) D.R.P. 162035; Frdl. VIII, 258; 172688; Frdl. VIII, 259; D.R.P. 153129; Frdl. VII, 182.

[7]) D.R.P. 160104; Frdl. VIII, 236.

beim Kochen mit wasserhaltiger Schwefelsäure wird durch $HgSO_4$ sehr beschleunigt. Die Sulfogruppe (auch die α-Sulfogruppe anderer verwandter Verbindungen) wird leicht abgespalten, was ohne Katalysator nur sehr unvollkommen gelingt.

2. Sulfierung von Benzoësäure.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoësäure wird durch Katalysatoren wie Quecksilber ebenfalls in andere Bahnen gedrängt. Während ohne Hg-Zusatz die Sulfogruppen, soweit bis jetzt festgestellt, fast ausschließlich in m- und p-Stellung treten, entsteht die o-Sulfobenzoësäure bei der Katalyse durch Hg in einer Menge bis zu 7,5 %. Auch hier ist eine merkurierte Verbindung als Zwischenprodukt anzusehen (o-Sulfatomerkuribenzoësäure 1,2-$C_6H_4(CO_2H)Hg \cdot SO_4H$), die dann mit Schwefelsäure in o-Sulfobenzoësäure und $HgSO_4$ übergeht. Die direkte Sulfierung (in m- und p-Stellung) verläuft selbst bei Anwendung von Quecksilbersalzen noch rascher, tritt deshalb stark in den Vordergrund [1]).

Darstellung von o-Sulfobenzoësäure. 30 g Benzoësäure, 180 g konzentrierte Schwefelsäure und 3 g Quecksilbersulfat werden 45 Stunden auf 135° erhitzt und mit einem Rührwerk gleichmäßig durchgerührt [2]). Dann wird in Wasser gegossen, unveränderte Benzoësäure durch Ausäthern entfernt, die Sulfosäuren auf Natronsalz verarbeitet und zur Bestimmung des Gehalts an Isomeren durch Natronschmelze in Oxybenzoësäuren verwandelt. Ausbeute an o-Sulfobenzoësäure 5—7½ %.

XIV. Bildung der substituierten Thioharnstoffe.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre aromatische Amine wie Anilin unter Bildung von symmetrisch substituierten Thioharnstoffen ein:

$$CS_2 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2 = C{:}S\begin{matrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2S.$$

Diphenylthioharnstoff

Durch Zusatz von Kali kann man die Abspaltung von H_2S erleichtern. Eine große katalytische Beschleunigung wird dem Prozeß jedoch durch Zusatz geringer Mengen **Schwefel** *erteilt* [3]).

Darstellung von Diphenylthioharnstoff. 50 g Anilin, 50 g Alkohol, 50 g Schwefelkohlenstoff und ca. 0,25 g kristallisierter Schwefel werden im Wasserbad 5—6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus dem gebildeten Kristallbrei wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung von Anilin mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol (unter Zusatz von Wasser) umkristallisiert [4]). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Aminophenol, die Naphtylamine lassen sich durch ein- bis zweistündiges Erhitzen mit CS_2, Schwefel und Alkohol im Wasserbad quantitativ in die Thioharnstoffe verwandeln. Auch die aliphatischen dithiokarbaminsauren Salze, die zur Überführung in die Thioharnstoffe eine

---

[1]) Vergrößert man die Geschwindigkeit des direkten Prozesses noch durch Arbeiten mit rauchender H_2SO_4 und höherer Temperatur, so tritt die Menge der o-Sulfosäure so zurück, daß sie sich dem Nachweis entzieht. Daraus erklärt sich, daß Holdermann, B. 39, 1252 (1906) sie nicht erhalten konnte.

[2]) Dimroth und v. Schmaedel, B. 40, 2413 (1907).

[3]) Hugershoff, B. 32, 2245 (1899).

[4]) E. Fischer, Anleitung zur Darst. org. Präparate. Braunschweig 1905, S. 7.

Erhitzung mit Alkohol auf 111—120° bedürfen[1], unterliegen der Schwefelwasserstoffabspaltung bei Zusatz von Schwefel in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur.

XV. Umlagerung, Ringöffnung, Polymerisation (2. Bd. 268 ff.). Razemisierung und Spaltung der Razemkörper (2. Bd. 257 ff.).

Die Gegenwart von Katalysatoren veranlaßt bei Reaktionen, die in der Hitze vor sich gehen, vielfach Umlagerungen (Kontaktisomerisation). Derartige Vorgänge sind von Ipatjew untersucht worden. Beispielsweise wird Isopropyläthylen $\frac{CH_3}{CH_3}$ CH·CH:CH$_2$ beim Überleiten über Aluminiumoxyd schon bei 350° zu ca. 80% in Trimethyläthylen[2]) $\frac{CH_3}{CH_3}$>C:CH·CH$_3$, ferner Äthylenoxyd in Acetaldehyd[3]) CH$_3$·CHO verwandelt. Bei Hydrierungen, besonders alizyklischer Verbindungen, muß mit solchen strukturellen Veränderungen gerechnet werden.

Die Behandlung von Zykloheptan und Zyklooktan nach der Sabatierschen Methode mit Nickel und Wasserstoff liefert Methylzyklohexan bz. Dimethylzyklohexan[4]), und der Ring des Zyklobutans wird zum Butan geöffnet[5]).

Die Hydrazokörper lassen sich katalytisch (und zwar durch Säuren, also durch Wasserstoffionen) *in Benzidine umlagern*, Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol.

Die Polymerisation von Olefinen, von Acetylen[6]), von Aldehyden (Paraldehydbildung), von Nitrilen *ist auf Katalyse verschiedener Art zurückzuführen.*

Die Razemisierung der optisch aktiven Substanzen und die Spaltung der Razemkörper läßt sich durch Katalysatoren und Fermente sehr beschleunigen.

So wird Hyoszyamin durch Hydroxylionen in Atropin[7]) übergeführt, durch den gleichen Katalysator wird Amylalkohol[8]), Weinsäure[9]) und Mandelsäure[10]) razemisiert. Zineol und Leuzin verlieren ihre optische Aktivität schon durch Wasser, Pinen, Limonen, Terpineol und Pulegon durch Säuren. Kampher wird durch Aluminiumchlorid inaktiviert. Eine große Anzahl von Substanzen fallen der Autorazemisation, also zweifellos einem katalytischen Prozeß, anheim, so z. B. die Halogenbernsteinsäureester, Limonenchlorhydrat und die quaternären Ammoniumjodide[11]).

[1]) A. W. Hofmann, B. 1, 26 (1868).
[2]) Ipatjew, B. 36, 2003 (1903). [3]) Ipatjew, B. 36, 2017 (1903).
[4]) Willstätter, B. 41, 1480 (1908). [5]) Willstätter, B. 41, 1480 (1908).
[6]) Bildung von „Kupren" mittels Kupferschwamms s. Meyer-Jacobson, Lehrb. der org. Ch. I, 856 (1907).
[7]) Will und Bredig, B. 21, 2777 (1888); Ladenburg, B. 21, 3065.
[8]) Borucki, Diss. Berlin 1886.
[9]) Holleman, Bl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 66 (1898); Winther, Ph. Ch. 56. 719, 719 (1906).
[10]) Boeseken, Bl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 221; Winther, loc. cit.
[11]) Übersicht über katalytische Razemisation: Winther, Ph. Ch. 56. 465, 719 (1906).

Tabellarische Übersicht der Katalysatoren und ihrer Anwendung.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Katalysator	Anwendung
Aluminiumhalogenide	zur Halogenierung 294 ff.
Aluminiumbromid	zur Bromierung 296.
Aluminiumchlorid	zur Friedel-Crafts'schen Kondensation 297 ff.; zur Gattermannschen Aldehydsynthese 300; zur Razemisierung 307.
Aluminiumphosphat	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 289.
Antimonchloride	zur Chlorierung 295, 296.
Bimsstein	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 288, 289.
Blei	als Kathode zur Reduktion von Pyridin zu Piperidin 293.
Chlorjod	zur Chlorierung 296.
Erdalkalikarbonate	zur Abspaltung von CO_2 und Wasser aus Karbonsäuren 289.
Eisen	zur Sabatierschen Hydrierung 290; Hydrierung unter Druck 292; Bromierung 296—97.
Eisensalze	(+ H_2O_2) zur Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden 284; (+ Nitroverbb.) zur Fuchsindarstellung 285; zur Reduktion von Nitrokörpern 294; zur Friedel-Crafts'schen Reduktion 299.
Eisen und Schwefelchlorür	zur Chlorierung 296.
Gips	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 289.
Graphit	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281.
Holzkohle s. Kohle	
Hydroxylionen	Kondensation von Karbonylverbindungen 301; Razemisierung 307.
Jodwasserstoff	zur Reduktion von Azobenzol zu Benzidin 294.
Kaolin	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 289.
Kieselsäure	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 289.
Kobalt	zur Sabatierschen Hydrierung 290.
Kobaltsalze	zur Oxydation von —CH zu —CO— 283—84.
Koks, Kohle	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; von Alkoholen, Aldehyden, Kohlenwasserstoffen 282—83.
Kupfer	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; von Harnsäure 282; zur Abspaltung von Wasserstoff aus Alkoholen 287; zur Sabatierschen Hydrierung 290; zur Arylierung von NH_2-, NH-, SH-, OH-Gruppen 302; zur Diazotierung 303; zur Polymerisation 307, Fußnote 5.
Kupferasbest	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 282, Fußnote 1.
Kupferchlorid	zur Oxydation von Dimethylanilin zu Methylviolett 284.
Kupferchlorür	zur Gattermannschen Aldehydsynthese 300.
Kupferkathode	zur Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen 293.
Lösungsmittel	bei der Grignardschen Reaktion 281; bei der Würtz-Fittigschen Reaktion u. a. 280.

Katalysator	Anwendung
Nickel	zur Sabatierschen Hydrierung 289 ff.; zur Abspaltung von Wasserstoff aus Alkoholen 287—88.
Nickelchlorür	zur Oxydation von Nitrotoluol zu Nitrobenzaldehyd 283.
Nickeloxyd	zur Hydrierung mit Wasserstoff unter Druck 292.
Palladium	als Kontaktzündkörper 282.
Phosphorpentachlorid	zur Chlorierung 295.
Platin	zur Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden 281, 282; von Alkoholen zu Säuren 282; zur Abspaltung von Wasserstoff aus Alkoholen 287; zur Hydrierung 290, 293; als Kontaktzündkörper 282; zur Elementaranalyse 283.
Platinsol	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; zur Hydrierung 293.
Quecksilber und Salze	zur Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure 285; zur Oxydation von Anthrachinon zu Oxyanthrachinonen 286; zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 286; zur Sulfierung 304—06.
Säuren s. Wasserstoffionen	
Schwefel	zur Chlorierung 295; zur Bildung substituierter Thioharnstoffe 306.
Schwefelchlorür u. Eisen	zur Chlorierung 296.
Seltene Erden	(als Auerglühstrumpf) zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; zur Oxydation von Hydrochinon 283, von Naphtalin zu Phtalsäure 286.
Silberperoxyd	zur Oxydation von Benzol zu Chinon, von Oxalsäure zu CO_2, von Chinon zu Maleïnsäure 284—85.
Titanverbindungen	zur Reduktion im elektrolytischen Bade 294.
Ton	zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 288.
Tonerde	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; zur Abspaltung von Wasser aus Alkoholen 289; zur Abspaltung von CO_2 und Wasser aus Karbonsäuren 289.
Vanadinverbindungen	zur Oxydation von CH_3OH zu CH_2O 281; zur elektrolytischen Oxydation 287; zur Oxydation von Anilin zu Anilinschwarz 284; von Rohrzucker zu Oxalsäure 285; zur elektrolytischen Reduktion von Azobenzol zu Benzidin 294.
Wasserstoffionen	zur Veresterung und Verseifung 279; zur Zuckerinversion 280; zu Umlagerungen 307.
Zersalze	zur Oxydation von Glukose 283; zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen im elektrolytischen Bade 287.
Zink	zur Zinckeschen Synthese 300.
Zinkchlorid	zur Chlorierung 296; zur Friedel-Crafts'schen Synthese 299.
Zinkoxyd	zur Abspaltung von CO_2 und Wasser aus Karbonsäuren 289.
Zinn	zur Chlorierung 296.
Zyanionen	zur Benzoïnkondensation 300.

Darstellung und Anwendung der wichtigsten Enzyme

von

Prof. Dr. J. Meisenheimer in Berlin.

Zur Gewinnung von Enzymen[1]) ist man ausschließlich auf ihr Vorkommen im Tier- und Pflanzenkörper angewiesen. Die Reindarstellung eines Enzyms ist bisher in keinem einzigen Falle auch nur annähernd gelungen. Da infolgedessen ihre chemische Zusammensetzung vollkommen unbekannt ist, kann heutigen Tages an eine künstliche Darstellung, an eine Synthese, nicht im entferntesten gedacht werden.

Die Hindernisse, welche einem erfolgreichen Ausbau der Chemie der Enzyme im Wege stehen, sind sehr mannigfaltiger Art. Zunächst finden sich diese Stoffe, ihrer Natur als Katalysatoren entsprechend (vgl. S. 277 ff.), im Organismus stets nur in sehr geringer Menge; da die kleinsten Quantitäten genügen, um eine gewaltige Wirkung zu entfalten, so wäre eine Anhäufung in irgendeinem Organe zweckwidrig. Ferner sind sie sehr unbeständig, sowohl gegenüber chemischen Agentien als physikalischen Einflüssen, insbesondere werden sie beim Kochen mit Wasser zerstört; auch vernichtet häufig ein Enzym das andere, wenn, wie das meist der Fall ist, mehrere gleichzeitig in derselben Lösung vorhanden sind[2]). Als erschwerender Umstand kommt endlich hinzu, daß sie sicherlich sehr komplexer Natur sind. Es ist in den letzten Jahren in mehreren Fällen nachwiesen worden, daß die typische Enzymwirkung nicht auf der Tätigkeit eines Stoffes (des eigentlichen Enzyms) beruht, sondern daß die Reaktion erst durch das Zusammenwirken mit einer zweiten Substanz (dem Koënzym) zustande kommt. Ferner existieren vielfach Zymogene und Antienzyme; aus ersteren wird das Enzym langsam gebildet, letztere wirken seiner Tätigkeit entgegen.

Alle diese Schwierigkeiten machen es begreiflich, daß die Reindarstellung von Enzymen bisher nicht geglückt ist. In vielen Fällen ist sie sogar kaum versucht: man beschränkte sich vorläufig nur darauf, die Wirkung außerhalb des lebenden Körpers, also abgetrennt von den Lebenserscheinungen, nachweisen zu können. Eine ganze Anzahl der unten beschriebenen „Darstellungsmethoden" sind weiter nichts als derartige Scheidungen zwischen Enzymreaktion und Lebensprozeß, wobei unter letzterem Begriff alle diejenigen Vorgänge zusammengefaßt

[1]) Eine sehr reichhaltige Zusammenstellung der Literatur über Enzyme ist zu finden bei C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen (1903). — Über die neuere Literatur vgl. H. Euler, Ergebnisse der Physiologie, 6, 187 (1907).

[2]) Vgl. E. Buchner und R. Rapp, B. 30, 2669 (1897).

sind, welche noch nicht ohne Beteiligung der lebenden Zelle durchgeführt werden konnten.

Der allgemeine Weg der Enzymdarstellung besteht darin, daß man die tierischen oder pflanzlichen Organismen oder Organe, welche das gewünschte Enzym enthalten, mit Wasser oder wäßrigen Lösungen extrahiert oder, falls das Enzym nicht durch die Zellwand diffundiert, zunächst mechanisch die Zellen zerreißt und direkt den Zellsaft auspreßt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Fällen der erhaltenen Flüssigkeiten mit Alkohol, mit Aceton, durch Aussalzen mit einem unschädlichen anorganischen Salz, durch Mitniederreißen bei Erzeugung eines indifferenten Niederschlags, durch Dialyse usw. Der Erfolg des angewandten Verfahrens läßt sich durch Prüfung auf anhaftende bekannte Verunreinigungen und durch Bestimmung der Wirkungskraft beurteilen.

Im folgenden sind die Enzyme in vier Hauptgruppen zusammengefaßt, für deren Aufstellung ihre Wirkung maßgebend war:

I. Enzyme des Eiweißumsatzes.
II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen).
III. Enzyme des Kohlenhydratauf- und -abbaus.
IV. Oxydasen.

Ausführliche Berücksichtigung haben im nachstehenden lediglich die wichtigsten Enzyme gefunden, nur für diese sind genaue Darstellungsmethoden angegeben; die anderen sind im höchsten Falle kurz erwähnt. Bei der Auswahl der beschriebenen Verfahren war auch der Gesichtspunkt maßgebend, daß möglichst alle bisher angewandten Arbeitsweisen wenigstens in einem Beispiel wiedergegeben werden sollten. Gemeinsam mit den betreffenden Enzymen werden die zugehörigen Pro- und Koënzyme, soweit solche bekannt sind, abgehandelt. Da die Güte der gewonnenen Präparate lediglich durch Vergleich mit der Wirkung anderer beurteilt werden kann, ist an die Darstellungsmethoden stets die Prüfung auf Wirkungskraft angeschlossen. Zum Schluß folgen Angaben über die Verwendung des Enzyms zur Durchführung seiner charakteristischen Umsetzung.

I. Die Enzyme des Eiweißumsatzes.

a) Proteolytische Enzyme.

Die eiweißabbauenden oder proteolytischen Enzyme zerfallen nach ihrer Wirkungsweise in zwei Hauptgruppen, die *Peptasen (Pepsine)* und die *Tryptasen (Trypsine)*. Die Enzyme der ersten Gruppe greifen genuine Eiweißstoffe nur in schwach saurer Lösung und nicht sehr energisch an; als Einwirkungsprodukte erscheinen die Albumosen und Peptone, d. h. lösliche Eiweißstoffe von noch immer sehr kompliziertem Aufbau.

1. Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist die *Peptase* der Wirbeltiere; zu ihrer Darstellung benutzt man ihr reichliches Vorkommen im Magen gewisser Säuger. Eine an Enzym reiche Flüssigkeit erhält man leicht, indem man die innerste Schleimhaut eines Kalbs- oder Schweinemagens mit Wasser extrahiert. Aus dieser Lösung läßt sich nach E. Brücke[1]) die Peptase in verhältnismäßig reiner Form gewinnen dadurch, daß man darin einen

[1]) E. Brücke, Vorlesungen über Physiologie, (1881), I, 304.

Niederschlag von Kalziumphosphat erzeugt, welcher das Enzym mit niederreißt. Durch Wiederauflösen in sehr schwacher Salzsäure und nochmaliges Niederreißen mit einer Cholesterinfällung ist eine weitere Reinigung zu erzielen. Das Verfahren ist später von C. Sundberg[1]) in folgender Weise abgeändert worden:

Darstellung der Peptase. Von einem Kalbsmagen wird der Pylorusteil abgetrennt und von der Oberfläche des gereinigten und sorgfältig mit Wasser abgewaschenen Magens die oberste Schleimhaut abgeschabt. Die erhaltene Masse wird mit einer abgewogenen Menge Kochsalz verrieben und dann mit soviel Wasser versetzt, daß eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht; nach zwei bis drei Tagen filtriert man ab und entfernt das Chlornatrium durch Dialyse gegen angesäuertes Wasser. Dabei scheidet sich eine Proteinsubstanz aus, welche auch etwas Peptase mit sich niederreißt. Nach ein- bis zweiwöchentlichem Stehen gibt die Lösung kaum noch Eiweißreaktionen. Sie wird jetzt bei schwachsaurer Reaktion mit einer Chlorkalziumlösung und einer dieser äquivalenten Menge Natriumphosphat vermischt und mit Ammoniak neutralisiert. Mit dem ausfallenden Kalziumphosphat schlägt sich auch die Peptase nieder; mehrmaliges Wiederholen der Operation ist vorteilhaft. Die gesammelten Fällungen werden ausgewaschen, in 0,5 %iger Salzsäure gelöst und der Dialyse unterworfen, bis die Lösung keinerlei Eiweißreaktionen mehr gibt. Dann fügt man das fünf- bis sechsfache Volumen Alkohol hinzu, wodurch die Peptase als rein weiße flockige Fällung ausgefällt wird. Das abgesaugte und getrocknete Pulver bewahrt seine Wirkungskraft lange Zeit ungeschwächt.

Durch Extraktion der Magenschleimhaut mit Wasser und ähnlichem erhält man stets Auszüge, die naturgemäß neben der Peptase eine große Menge anderer Stoffe enthalten, welche erst auf kompliziertem Wege entfernt werden müssen. Eine weit reinere Peptaselösung stellt der natürliche Magensaft dar, welchen man nach J. P. Pawlow[2]) in beliebigen Mengen, frei von Speiseresten und anderen Beimengungen, sich verschaffen kann, indem man einem Hunde eine gewöhnliche Magenfistel anlegt und außerdem die Operation der Ösophagotomie ausführt. Dadurch wird die Verbindung zwischen Mund- und Magenhöhle unterbrochen; die beiden Stümpfe der Speiseröhre werden gesondert in die Hautwunde eingeheilt. Füttert man einen solchen Hund mit Fleisch, so fällt das gefressene Fleisch am Halse aus dem offenen Ende der Speiseröhre wieder heraus, in dem leeren Magen aber beginnt infolge Reizung der Nerven eine kräftige Absonderung von Magensaft, welcher nach außen abfließt und so leicht in großer Menge, in Hunderten von Kubikzentimetern, erhalten wird. Dieser reine Magensaft stellt ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines trefflichen Peptasepräparates[3]) dar:

Der filtrierte Magensaft wird 20 Stunden lang bei 0° in Pergamentschläuchen gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Flüssigkeit trübt sich im Dialysator und bald setzt sich in durchsichtigen Kügelchen ein Niederschlag ab, der den größten Teil der in der Lösung vorhandenen Peptase enthält. Es wird zentrifugiert, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Den in der Mutterlauge verbliebenen Rest kann man durch Ammoniumsulfat aussalzen und nach dem Aufnehmen in 0,2 %iger Salzsäure wie oben durch Dialyse reinigen.

Das gewonnene Präparat ist frei von Phosphor, enthält aber Stickstoff und Schwefel. Es gibt keinerlei Eiweißreaktionen mehr; trotzdem verdaut es Eiweiß noch etwa ebenso stark wie der ursprüngliche Magensaft. Zur Bestimmung seiner Wirksamkeit sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht:

Eine abgemessene Menge der Peptaselösung (etwa 0,5 bis 1 ccm) wird mit 12 ccm 0,1 %iger Salzsäure verdünnt und dazu etwas mit Karmin gefärbtes Blutfibrin, sog. Karmin-

[1]) Sundberg, H. 9, 319 (1885).

[2]) Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen, (1898), 13.

[3]) C. A. Pekelharing, H. 35, 14 (1902); vgl. auch ebenda 22, 233 (1896/97) und M. Nencki u. N. Sieber, ebenda 32, 295 (1901).

fibrin. zugegeben. Mit dem Fibrin löst sich auch das Karmin: die Intensität der Rotfärbung der Flüssigkeit bildet das Maß für die verdaute Eiweißmenge[1]). Oder man saugt in Glaskapillaren von 1—2 mm lichter Weite Hühnereiweiß auf und läßt das Eiweiß durch Eintauchen der Röhren in Wasser von 95° gerinnen. Kleine Stückchen der zerschnittenen Kapillaren werden in die Verdauungsflüssigkeit horizontal eingelegt und 10 bis 12 Stunden bei 37° darin belassen. Das Eiweiß wird von den Enden der Röhrchen her aufgelöst; die Länge des gelösten Zylinders wird genau gemessen[2]). Die verdaute Eiweißmenge wächst annähernd proportional mit dem Quadrate der Peptasekonzentration.

Die Durchführung eines künstlichen Verdauungsversuchs erfolgt allgemein nach dem ursprünglich von A. Stutzer[3]) angegebenen Verfahren:

2 g Substanz werden mit ca. 450 ccm Wasser, 1 g des Peptasepräparates und 20 ccm 10%iger Salzsäure 48 Stunden lang im Brutschranke unter öfterem Umschütteln digeriert; etwa alle zwölf Stunden setzt man jedesmal weitere 10 ccm der gleichen Salzsäure hinzu, so daß die Verdauungsflüssigkeit schließlich 1% Salzsäure enthält. Nach dieser Behandlung sind die gesamten Eiweißstoffe in leicht lösliche Albumosen und Peptone umgewandelt.

Die Peptase ist in der Magenschleimhaut nicht als solche enthalten, sondern als Zymogen, sogenannte *Propeptase.* Zu deren Isolierung verfährt man nach A. Glaessner[4]) wie folgt:

Die Schleimhaut des Fundusteils eines Schweinemagens, abpräpariert und fein gehackt, wird mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser versetzt, Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugefügt und mit Toluol überschichtet drei bis vier Wochen bei 40° sich selbst überlassen. Fertig gebildete Peptase sowie das Labzymogen gehen hierbei zugrunde; die zum Schlusse filtrierte klare Lösung enthält neben Eiweißstoffen usw. nur noch die Propeptase. Um letztere nachzuweisen, fügt man zu 0,5 ccm Extrakt ebenso viel $^{n}/_{5}$-Salzsäure und digeriert eine Viertelstunde bei 40°. Wirft man nunmehr eine Fibrinflocke in die Flüssigkeit, so beobachtet man alsbald Auflösung.

In reinerer Form, d. h. frei von Eiweißstoffen, erhält man die Propeptase, wenn man den frisch bereiteten, schwach alkalischen Auszug mit Uranylacetat fällt. Dabei werden die Zymogene der Peptase und des Chymosins (s. u.), nicht aber das Eiweiß, mit niedergerissen. Die Fällung löst man zur Trennung von Propeptase und Prochymosin in verdünnter Essigsäure und versetzt mit äquivalenten Mengen von Uranylacetat und Dinatriumphosphat. Der entstehende feinflockige Niederschlag von Uranylphosphat reißt nur die Propeptase mit sich nieder, während Prochymosin in Lösung bleibt. Der Fällung läßt sich die Propeptase durch Extrahieren mit schwach alkalischem Wasser entziehen.

Die in der Magenwand der Wirbeltiere ebenfalls enthaltene *Antipeptase*, welche die Magenwand vor dem Angriff des Enzyms schützt, läßt sich nach E. Weinland[5]) in der Weise isolieren, daß man aus dem auf üblichem Wege gewonnenen wäßrigen Extrakt zuerst mit 1,5 Volumen Alkohol die Peptase ausfällt und dann nochmals zwei Raumteile Alkohol hinzugibt. Das sich binnen 24 Stunden zu Boden setzende feine Pulver hebt, in Wasser gelöst, die Wirkung nicht allzu großer Peptasemengen vollständig auf.

2. Im Gegensatz zur Peptase greift die *Tryptase* Eiweiß nur im neutralen oder besser schwach alkalischen Medium an. Die Tryptase der Wirbeltiere wird von der Pankreasdrüse sezerniert. Ein vorzügliches Ausgangsmaterial für ihre Gewinnung stellt daher der aus einer Pawlowschen Pankreasfistel[6]) abfließende Pankreassaft dar. Durch Fällen mit Alkohol erhält man daraus ein

[1]) P. Grützner, Pflügers Archiv 106, 478 (1904/5).

[2]) S. G. Mett, zitiert nach P. Grützner, a. a. O. — Vgl. auch J. P. Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen, (1898), 31.

[3]) Stutzer, zitiert nach J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, (1906), 219.

[4]) Glaessner, B. Ph. P. 1, 1 (1901). [5]) Weinland, Z. B. 44, 48 (1903).

[6]) Pawlow, Die Arbeit der Verdauungsdrüsen (1899), S. 7.

sehr wirksames Präparat, welches indessen noch stark durch Eiweißstoffe verunreinigt ist. Kühne gewann eine Substanz von hoher tryptischer Kraft, indem er zerkleinertes Rinderpankreas entweder frisch, oder mit Alkohol und Äther getrocknet, mit Wasser bei Gegenwart eines Antiseptikums extrahierte und die Auszüge nach längerem Digerieren bei 40° mit Ammoniumsulfat fällte. In neuerer Zeit hat sich K. Mays[1]) um die Reindarstellung des Enzyms bemüht:

Rinderpankreas wird möglichst sorgfältig von Fett und Bindegewebe befreit, in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und dann einige Tage mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge Wasser bei Gegenwart von Toluol und 0,2 % Salizylsäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Filtrat davon macht man mit Soda alkalisch, sättigt mit Kochsalz und filtriert den entstehenden Niederschlag ab. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nunmehr mit Ammoniumsulfat gesättigt. Es tritt eine neue Fällung ein, welche die Hauptmenge der Tryptase enthält. Das so gewonnene Präparat gibt in den meisten Fällen kaum mehr Biuretreaktion und verdaut, wenn die Darstellung gut gelungen ist, Fibrin noch annähernd ebensogut wie der ursprüngliche Extrakt.

Die Pankreasdrüse enthält ebensowenig wie die Magenschleimhaut fertiges Enzym, sondern ein Zymogen. Nach R. Heidenhain[2]) gewinnt man dieses frei von Tryptase, indem man frisches Hundepankreas drei Tage bei 40° mit 10%iger Glyzerinlösung digeriert. Behandelt man die Drüsen erst 24 Stunden nach dem Tode des Tieres in der gleichen Weise, so erhält man sehr gut wirkende Tryptaselösungen, welche mehr als 20 Jahre ohne Einbuße haltbar sind[3]). Es geht also beim Lagern das Zymogen in das Enzym über. Die Aktivierung des ersteren wird ferner durch einen im Darmsaft enthaltenen Stoff, die Enterokinase, herbeigeführt.

Zur Prüfung der Tryptasepräparate eignen sich die gleichen Methoden wie für die Peptase (s. dort). Um einen Verdauungsversuch durchzuführen, bringt man die Substanz mit der Tryptaselösung zusammen, setzt 1% Soda hinzu und läßt sie im Brutschrank (37—40°) stehen. Bei dieser Behandlung werden die Eiweißstoffe bis zu den einfachsten Bruchstücken, Aminosäuren, Diaminosäuren usw. abgebaut. Doch ist diese totale Zerstörung möglicherweise gar nicht der Tätigkeit der eigentlichen Tryptase, sondern der eines verwandten Enzyms, der *Ereptase*, zuzuschreiben, welche O. Cohnheim[4]) aus dem Darm des Hundes isoliert hat:

Die vorsichtig abgeschabte Darmschleimhaut eines frisch getöteten Hundes wird mit Sand gründlich zerrieben, zwölf Stunden mit alkalischer physiologischer Kochsalzlösung extrahiert und dann abgepreßt. Die trübe, rötliche Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von 1½ Volumina gesättigter Ammoniumsulfatlösung einen dicken Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert, in Wasser suspendiert und dialysiert. Der größte Teil der Eiweißkörper wird dabei unlöslich, während das Enzym in Lösung geht. Nach drei bis vier Tagen ist alles Ammoniumsulfat entfernt; die Flüssigkeit enthält nur noch geringe Mengen Eiweiß, spaltet schnell und reichlich Pepton in kristallinische Produkte, greift dagegen im Gegensatz zur Tryptase native Eiweißkörper (z. B. Fibrin) überhaupt nicht an.

Eine *Antitryptase*[5]) läßt sich erzeugen, wenn man durch Tonfilter filtrierte Tryptaselösungen einem Meerschweinchen intraperitoneal injiziert. Das Serum eines derartig behandelten Tieres hemmt die Tryptasewirkung in auffallendem Maße, weit stärker als das normale Serum.

[1]) Mays, H. 38, 428 (1903).
[2]) Heidenhain, Pflügers Archiv 10, 581 (1875).
[3]) O. Hammarsten, Lehrbuch der physiolog. Chemie, (1907), S. 391.
[4]) Cohnheim, H. 33, 457 (1901).
[5]) P. Achalme, Annales de l'Institut Pasteur, 15, 737 (1901).

Als Beispiel einer pflanzlichen Tryptase sei die Darstellung der *Hefenendotryptase* [1]) angeführt:

700 ccm Hefepreßsaft (vgl. S. 322) werden im Vakuum auf 200 ccm eingedampft und diese langsam unter Turbinieren in ein Gemisch von 1800 ccm Alkohol und 200 ccm Äther eingegossen. Der sogleich abgesaugte, zweimal mit Alkohol gewaschene und gut abgepreßte Niederschlag wird im Vakuum getrocknet (80 g). Am anderen Tage reibt man das gelblichweiße Pulver mit der fünffachen Menge Wasser an, erwärmt eine Stunde auf 37° und filtriert im Eisschrank. Nach nochmaliger Wiederholung des Verfahrens bleibt eine grünlichgelbe Lösung, welche im Vakuum konzentriert und wieder mit 8 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther gefällt wird. Der Niederschlag bildet nach häufigem Waschen mit Alkohol ein körniges, zum größten Teil in Wasser lösliches Produkt (14 g), welches neben der Endotryptase auch noch Invertase enthält, von der es durch Fällung mit Bleiacetat in vier Fraktionen zum Teil befreit werden kann. Die aus der vierten Fraktion durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen im Vakuum und Fällen mit der zehnfachen Menge Alkohol gewonnene zähe gelbe Substanz (0,1 g) gibt die meisten Eiweißreaktionen nicht mehr, ist frei von Invertase, verdaut aber energisch Fibrin.

b) Koagulierende Enzyme.

1. *Labenzym (Chymosin).* Die Magenschleimhaut der Wirbeltiere enthält neben der Eiweiß spaltenden Peptase auch ein Eiweiß koagulierendes Enzym, das Chymosin, welches das Kaseïn der Milch zum Gerinnen bringt. Die Isolierung und Trennung von der Peptase gelingt nach O. Hammarsten [2]) folgendermaßen:

Die Magenschleimhaut vom Kalbe wird 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0,2%iger Salzsäure digeriert, um das Prochymosin in das eigentliche Enzym zu verwandeln, die Flüssigkeit abfiltriert und neutralisiert. Durch wiederholtes Schütteln mit immer neuen Mengen Magnesiumkarbonat läßt sich alle Peptase entfernen. Das Filtrat davon gibt mit Bleiessig eine Fällung, welche das Labenzym enthält. Sie wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die saure Flüssigkeit abfiltriert und mit einer Lösung von Stearinseife in Wasser versetzt. Die Fettsäure reißt das Chymosin mit nieder; schüttelt man den Niederschlag mit Äther und Wasser, so geht das Enzym in die wäßrige Lösung, während die Fettsäure mit dem Äther entfernt wird. Durch Fällen mit Alkohol erhält man ein Präparat, welches die [illegible]—800000 fache Menge Kasein auszufällen vermag.

Die Trennung des Prochymosins vom Propepsin ist bereits Seite 313 beschrieben; durch Säure wird es in Chymosin übergeführt.

Die Wirksamkeit des Chymosins bestimmt man in der Weise, daß man ermittelt, wie stark eine Lösung des Enzyms verdünnt werden kann, bis sie eben noch eine gegebene Menge auf 40° erwärmte Milch in 30 Minuten zur typischen Koagulation zu bringen vermag [3]).

2. *Fibrinenzym (Thrombase).* Dem Tierkörper frisch entströmendes Blut gerinnt nach kurzer Zeit infolge Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin, welches unlöslich ist und sich abscheidet. Die Koagulation wird durch ein Enzym, die Thrombase, bewirkt, welche indessen nicht als solche, sondern als Proenzym in dem Blut vorhanden ist und durch verschiedenerlei Einflüsse aus dem Zymogen entsteht. Zur Gerinnung ist weiterhin die Gegenwart von Kalksalzen erforderlich; man kann daher von selbst nicht gerinnende, also verhältnismäßig reine Fibrinogenlösungen, in folgender Weise gewinnen [4]):

---

[1]) M. Hahn und L. Geret, Z. B. 40, 152 (1900); E. und H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, (1903), S. 323.

[2]) Hammarsten, Lehrbuch der physiolog. Chemie, (1907), S. 363.

[3]) K. Glaessner, B. Ph. P. 1, 5 (1901). [4]) O. Hammarsten, H. 22, 344 (1896/97).

Beim Schlachten eines Pferdes fängt man das Blut in einem Gefäß auf, welches eine 5—6%ige Kaliumoxalatlösung enthält. Es wird gut durcheinander gemischt; die Menge des Oxalates muß so bemessen sein, daß das Gemenge am Schluß 0,25—0,3% Oxalat enthält. Das Plasma wird durch starkes Zentrifugieren von festen Teilchen befreit, bleibt mindestens 20 Stunden bei 0° stehen und wird dann nochmals von einem amorphen Niederschlag abfiltriert. Zu der ganz klaren Flüssigkeit setzt man ein halbes Volumen konzentrierter reinster Chlornatriumlösung, filtriert und fällt mit nochmals 1—1½ Volumen der gleichen Lösung. Der dabei entstehende Fibrinogenniederschlag wird in einer etwas Kaliumoxalat haltenden 6—8%igen Kochsalzlösung gelöst und wie oben wieder ausgefällt. Das Verfahren wird dann noch einmal wiederholt.

Die Lösung des so gewonnenen Fibrinogens in destilliertem Wasser darf mit Kalksalzen nicht gerinnen, wohl aber auf Zusatz einer Lösung von Thrombase. Für die Bereitung der letzteren gibt O. Hammarsten[1]) folgende Vorschrift:

Man versetzt zentrifugiertes Pferdeblutserum mit 0,3% Kaliumoxalat, zentrifugiert das Kalziumoxalat ab, verdünnt mit 2—3 Teilen Wasser, läßt 24 Stunden stehen und entfernt den flockigen Niederschlag durch Filtration. Aus der nunmehr ganz klaren Flüssigkeit wird durch stärkeres Verdünnen mit Wasser und Zugabe von etwas Essigsäure die Thrombase neben Eiweißstoffen gefällt. Man löst nochmals in etwas alkalihaltigem Wasser und fällt in gleicher Weise.

Das so erhaltene Produkt ist ganz frei von fällbarem Kalk und wirkt, in Wasser unter Zusatz von etwas Chlornatrium gelöst, auf Fibrinogenlösungen energischer als das Plasma selbst.

In noch einfacherer Weise erhält man eine kräftige Enzymlösung, wenn man Vogelmuskeln mit Glasscherben und 0.8%iger Kochsalzlösung verreibt und dann zentrifugiert[2]).

Die Thrombase entsteht aus der Prothrombase durch die Wirkung von Kalksalzen; die Gerinnung an sich ist von der Gegenwart der Kalksalze unabhängig.

c) Harnstoff und Harnsäure zersetzende Enzyme.

In näherem Zusammenhang mit den Enzymen des Eiweißstoffwechsels stehen noch die Harnstoff und Harnsäure zersetzenden Enzyme, insofern als ihre Tätigkeit ebenfalls in der Verseifung der Säureamidgruppe besteht. Sie finden sich in zahlreichen Bakterien. Eine wäßrige Lösung der ersteren, der *Urease* (oder *Urase*), gewinnt man nach P. Miquel[3]), indem man Kulturen eines Harnstoff vergärenden Bazillus in mit Harnstoff versetzter Peptonbouillon durch eine keimdichte Chamberlandkerze filtriert. Moll[4]) erreichte die Abtrennung der Enzymwirkung von der lebenden Zelle dadurch, daß er die dick und trübe gewordene Kulturflüssigkeit samt den Bakterien in Alkohol eintrug. Das erhaltene staubtrockene Pulver verwandelte Harnstoff kräftig in Ammoniumkarbonat; dagegen waren wäßrige Auszüge davon unwirksam.

II. Fettspaltende Enzyme (Lipasen).

1. *Tierische Lipase.* Fettspaltende Enzyme finden sich im Körper der höheren Tiere in verschiedenen Organen, im Magen, im Pankreas, besonders reichlich aber in der Leber. Zur Gewinnung einer tierischen *Lipase* geht man daher zweckmäßig von Leberpreßsäften aus[5]):

[1]) Hammarsten, Lehrb. d. physiolog. Chemie, (1907), S. 355.
[2]) Fuld, B. Ph. P. 2, 517 (1902).
[3]) Miquel, Annales de micrographie 5, 371 (1893), zitiert nach A. Mayer und J. Meisenheimer, Gärungschemie, (1906), S. 227. — Vgl. auch C. r. 111, 397 (1890).
[4]) Moll, B. Ph. P. 2, 344 (1902).
[5]) R. Magnus, H. 42, 149 (1904).

Fein gewiegte und mit Quarzsand verriebene frische Rindsleber wird mit 0,9 %iger Kochsalzlösung bei Gegenwart von Toluol zweimal extrahiert und zentrifugiert. 100 ccm des klaren Saftes fällt man mit 100 ccm gesättigter Uranylacetatlösung, neutralisiert mit einer gesättigten Lösung von Soda und Natriumphosphat und setzt noch so viel Natriumphosphat zu, bis keine Fällung mehr erfolgt. Der sofort abfiltrierte Niederschlag bleibt 20 Stunden unter 100 ccm 0,9 %iger Kochsalzlösung stehen. Dann wird vom Ungelösten abgetrennt und die schwach alkalische Flüssigkeit mit $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure genau neutralisiert.

Die Lösung gibt nur noch spurenweise Eiweißreaktionen, ihre Wirkung aber, gemessen durch Verseifung von Salizylsäureamylester, gleicht noch durchaus der des ursprünglichen Lebersaftes. Durch mehrtägige Dialyse gegen fließendes Wasser geht die Wirksamkeit verloren; sie kehrt vollkommen zurück, wenn man das eingedampfte Dialysat oder gekochten, an sich unwirksamen Leberpreßsaft hinzufügt. Durch Dialyse gelingt also eine Trennung der Leberlipase in eigentliches Enzym und Koënzym; das letztere besteht aus von Lezithin befreiten Gallensalzen[1].

2. *Pflanzliche Lipase.* Im Pflanzenreiche finden wir Lipasen ganz besonders in manchen ölreichen Samen, z. B. in Rizinussamen. Diese Lipasen sind durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und wirken nur in ziemlich stark saurer Lösung. Die Bereitung einer an Enzym reichen Emulsion hat E. Hoyer[2]) beschrieben:

Geschälter oder ungeschälter Rizinussamen wird in einer Exzelsiormühle mit Wasser fein vermahlen. Die gebildete Samenmilch geht durch eine Überlaufzentrifuge von hoher Tourenzahl, wobei alle lipolytisch unwirksamen Bestandteile des Rizinussamens zurückgehalten werden. Die davon abgetrennte Emulsion enthält neben Rizinusöl und unlöslichen Eiweißstoffen auch das Enzym; sie bleibt 24 Stunden der Gärung bei 24° überlassen. Dabei wird die für die Wirksamkeit der Lipase erforderliche Säure (größtenteils Milchsäure) gebildet und die enzymhaltige Emulsion setzt sich als dicke Sahne an der Oberfläche ab und kann leicht abgehoben werden. Sie besteht aus etwa 38 % Rizinusölsäure, 4 % Eiweißkörpern bzw. festen Bestandteilen und 58 % Wasser und besitzt im hohen Maße die Fähigkeit, Fett in Fettsäure und Glyzerin zu spalten. Zusätze von 0,2 g Manganosulfat pro 100 g Öl erhöhen die Wirksamkeit erheblich.

Zur Ausführung der enzymatischen Fettspaltung verrührt man 100 g Öl mit obiger Emulsion (5—10 g) und 0,2 g Manganosulfat und überläßt das Ganze sich selbst. Der Verlauf der Spaltung wird durch Titration verfolgt.

III. Die Enzyme des Kohlenhydratauf- und -abbaus.

Von den Enzymen dieser Gruppe sind einige von besonderem Interesse deshalb, weil seit alters her ein wichtiger Zweig der chemischen Technik, die Gärungsindustrie, auf ihrer Anwendung beruht. Man bedient sich im technischen Betriebe der Enzyme allerdings nicht in isoliertem oder auch nur gereinigtem Zustande, sondern benutzt entweder die Rohlösungen, welche man durch Einweichen und Extraktion des enzymhaltigen Materials mit Wasser erhält (Verzuckerung der Stärke durch Malzdiastase) oder verwendet direkt die lebenden Organismen, welche das Enzym erzeugen (Überführung der Maltose in Glukose und Vergärung der letzteren zu Alkohol und Kohlendioxyd durch die Maltase und Zymase der Hefe).

[1]) A. S. Loevenhart, Journal of Biological Chem. 2, 391 (1907).

[2]) Hoyer, H. 50, 430 (1906/07). — Vgl. auch W. Connstein, E. Hoyer und H. Wartenberg, B. 35, 3988 (1902).

a) Hydrolysierende Enzyme.

1. *Diastase. a) Pflanzliche Diastase.* Das wichtigste und verbreitetste Kohlenhydrat der höheren Pflanzen ist die Stärke. Die Umwandlung dieses unlöslichen Reservestoffes in diffundierbare, leicht lösliche Zuckerarten, insbesondere Maltose, wird durch die *Diastase* (neuerdings wohl auch *Amylase* genannt) bewirkt. Das Enzym findet sich daher in den meisten höheren Pflanzen. Zu seiner Darstellung geht man am zweckmäßigsten von gekeimter Gerste, dem Malz, aus [1]):

Ein Teil fein geschrotetes Gerstengrünmalz (d. h. gekeimte, an der Luft getrocknete Gerste) wird mit 2—4 Teilen 20%igem Alkohol 24 Stunden digeriert, abgesaugt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Der rasch abfiltrierte gelblichweiße Niederschlag wird erst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther sorgfältigst ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch wiederholtes Umfällen und Dialyse lassen sich noch etwas reinere und wirksamere Präparate gewinnen.

Die reinste von Lintner dargestellte Diastase hatte einen Gehalt von etwa 10% Stickstoff. Ihr war indessen noch ein Kohlenhydrat, und zwar ein Araban [2]) beigemengt, welches man entweder durch Quecksilberjodidjodkalium und Salzsäure ausfällen oder nach Th. B. Osborne und G. F. Campbell [3]) dadurch abtrennen kann, daß man die Lösung mit Ammonsulfat sättigt und die Fällung mit kaltem Wasser auszieht; dabei geht nur die Diastase in Lösung, während das Kohlenhydrat ungelöst bleibt. Ein sehr reines Produkt wird nach A. Wróblewsky [2]) auf folgendem Wege gewonnen:

1 kg fein geschrotetes Malz wird mit 2 l 68%igem Alkohol extrahiert, der Auszug entfernt und der abgepreßte Rückstand noch zweimal mit je 2 l 45%igem Alkohol extrahiert. Die letzten beiden Auszüge werden mit so viel Alkohol versetzt, daß der Gehalt der Flüssigkeit auf 70% steigt. Den Niederschlag löst man in 45%igem Alkohol, fällt ihn in gleicher Weise mit starkem Alkohol und scheidet ihn dann nochmals aus wäßriger Lösung durch Sättigen mit Magnesiumsulfat aus. Die Fällung wird bis zur Entfernung des letzteren dialysiert und die wäßrige Lösung mit Alkoholäther niedergeschlagen. Läßt man zu der wäßrigen Lösung der so gewonnenen Substanz so lange gesättigte Ammoniumsulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit 50% schwefelsaures Ammonium enthält, so scheiden sich in geringer Menge gelbliche Flöckchen ab, welche abfiltriert und mit 54%iger Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen werden.

Dieses Präparat verzuckert Stärke außerordentlich stark, ist ebenso wie die nach Osborne gewonnene Diastase frei von Kohlenhydraten, enthält etwa 16,5% Stickstoff und gibt die üblichen Eiweißreaktionen.

Auf ganz anderem Wege haben neuerdings S. Fränkel und M. Hamburg [4]) die Diastase von den beigemengten Verunreinigungen zu befreien gesucht:

5 kg Malzschrot werden mit 15 l Wasser bei 25° eingemaischt, eine Stunde umgerührt, nach weiterem einhalbstündigem Absitzen koliert und der Rückstand abgepreßt. An einer Probe des klaren Filtrats bestimmt man, wieviel Bleiessig man zufügen kann, ohne daß die diastatische Kraft Schaden leidet, und versetzt dann den gesamten Auszug mit der berechneten Menge Bleiessig. Im Filtrate des Bleiessigniederschlages darf mit Schwefelammonium kein Blei nachweisbar sein. Die Lösung wird jetzt durch sterile Pukalfilter gesaugt und mit an zuckerarme Nährböden gewöhnter Frohberghefe bei 28° vergoren. Nach beendeter Gärung filtriert man wiederum durch ein Pukalfilter in sterilisierte Kolben und engt im Vakuum auf 500 ccm ein. Die sauer gewordene Lösung wird mit sterilisierter Kreide neutralisiert, mit einem Gemisch vorher stickstoffhungrig gemachter Frohberg- und

---

[1]) C. J. Lintner, J. pr. 34, 386 (1886).

[2]) A. Wróblewsky, B. 30, 2289 (1897); 31, 1130 (1898); H. 24, 173 (1897).

[3]) Osborne und Campbell, Am. Soc. 18, 536 (1896); B. 31, 254 (1898).

[4]) Fränkel und Hamburg, B. Ph. P. 8, 389 (1906).

Logoshefe vergoren, durch Pukalfilter gesaugt und anfangs im gewöhnlichen Vakuum, zum Schluß im absoluten Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eingedampft.

Die Substanz stellt nach dem Zerreiben ein lichtgelbes Pulver dar, welches weder Kohlenhydrate noch Eiweißstoffe enthält und nahezu keine Eiweißreaktionen mehr gibt.

Zur Bestimmung der diastatischen Kraft dient die von Lintner[1]) angegebene Methode:

Man bereitet sich zunächst eine lösliche Stärke von bestimmter Qualität: Kartoffelstärke wird, mit 7,5 %iger Salzsäure eben bedeckt, sieben Tage stehen gelassen, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die so vorbehandelte Stärke löst sich in heißem Wasser leicht und klar auf. — 0,02 bis 0,5 g Diastase (die Menge ist abhängig von der ungefähren Stärke des Präparates, welche durch einen Vorversuch ermittelt werden muß) werden in 50 ccm Wasser gelöst und davon 0,1, 0,2 usw. bis 1,0 ccm in je ein Reagensrohr, welches 0,2 g Stärke in 10 ccm Wasser enthält, gegeben. Man schüttelt gut um und läßt die Diastase bei Zimmertemperatur eine Stunde wirken, versetzt dann mit 5 ccm Fehlingscher Lösung, mischt und stellt die Röhrchen zehn Minuten lang in kochendes Wasser. Das Röhrchen, in welchem eben alles Kupferoxyd reduziert ist, läßt sich leicht ermitteln. Zur genaueren Bestimmung wiederholt man den Versuch innerhalb der durch das erste Resultat gegebenen engeren Grenzen unter Verwendung solcher Mengen von Diastaselösungen, daß sich die einzelnen Proben nur um 0,02 ccm unterscheiden. Um den Gehalt der verschiedenen Präparate in vergleichbaren Zahlen bequem ausdrücken zu können, ist die Wirksamkeit gleich 100 gesetzt, wenn 0,3 ccm einer Lösung von 0,1 g in 250 ccm Wasser in 10 ccm einer 2 %igen Stärkelösung unter obigen Bedingungen so viel Zucker bilden, daß 5 ccm Fehlingscher Lösung gerade reduziert werden.

Kommt es nicht darauf an, die diastatische Kraft eines Präparates zu bestimmen, sondern nur darauf, Stärke möglichst rasch und vollständig in gärbaren Zucker zu verwandeln, eine Aufgabe, die in der Brauerei- und Brennereitechnik täglich im größten Maßstabe gelöst wird, so arbeitet man besser bei erhöhter Temperatur:

Verzuckerung von Malzstärke[2]). 50 g Malzmehl oder -schrot werden in 200 ccm Wasser bei 45° eingemaischt und unter Umrühren genau eine halbe Stunde bei dieser Temperatur erhalten. In den folgenden 25 Minuten läßt man allmählich und gleichmäßig das Thermometer auf 70° steigen und beendet die Verzuckerung durch einstündiges Verweilen bei 70°.

Darstellung von Maltose aus Stärke[3]). 2 kg Stärke werden mit 9 l kaltem Wasser angerieben und im Wasserbade verkleistert. Nachdem die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, gibt man den aus 120—140 g Luftmalz und 400 ccm Wasser bei 40° bereiteten wäßrigen Malzauszug hinzu, erhält eine Stunde bei 60—65° und erhitzt dann zum Kochen. Nach dem Verdampfen der heiß filtrierten Flüssigkeit in flachen Schalen hinterbleibt ein Sirup, der wiederholt mit 90 %igem Alkohol ausgekocht wird. Die Auszüge werden nach längerem Stehen[4]) zum dicken Sirup verdampft und in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge kristallisierter Maltose eingerührt. Der Sirup erstarrt in drei bis fünf Tagen zu einem steifen Brei, welcher abgesaugt und mit wenig Methylalkohol gewaschen wird. Je 100 g der so gewonnenen Maltose werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, mit 260 ccm 30 %igem Alkohol aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten kristallisiert farblose Maltose.

b) Tierische Diastase. Außer in den Pflanzen kommt Diastase auch in tierischen Organen vielfach vor, so im Speichel, in der Leber, im Pankreas und im Darm der Wirbeltiere. Eingehend untersucht ist von diesen Diastasen namentlich die des Speichels, das *Ptyalin*, welches bereits vor vielen Jahren J. Cohnheim[5]) nach dem Brückeschen Verfahren (vgl. S. 311). Ausfällen

[1]) Lintner, a. a. O., S. 382. Das Verfahren ist neuerdings von Chr. Wirth und C. J. Lintner, Ztschr. f. ges. Brauwesen, 31, 421 (1908), etwas modifiziert worden.

[2]) W. Windisch, Das chemische Laboratorium des Brauers, (1898), 170.

[3]) F. Soxhlet, J. pr. [2] 21, 276 (1880). [4]) A. Herzfeld, B. 12, 2120 (1879).

[5]) Cohnheim, Virchows Archiv 28, 241 (1863).

mit einem Kalziumphosphatniederschlag. Auswaschen des Enzyms mit Wasser und nochmaliges Niederreißen mit Cholesterin, in sehr wirksamer Form gewonnen hat.

2. Malzauszug enthält neben der Diastase auch ein Stärke koagulierendes Enzym, die *Amylokoagulase* [1], deren Wirksamkeit man unter geeigneten Bedingungen zur Darstellung bringen kann. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß die Amylokoagulase am besten wirkt, wenn die Reaktion der Lösung gegen Phenolphtalein neutral ist; dagegen ist Neutralität gegen Methylorange Vorbedingung für energische Verzuckerung, also den entgegengesetzten Vorgang [2].

3. Die bei der Hydrolyse der Stärke durch die Diastase gebildete Maltose ist noch nicht direkt vergärbar, sie muß vielmehr erst durch ein anderes Enzym, die *Maltase*, in Glukose gespalten werden. Letzteres Enzym ist in der Bierhefe enthalten, geht indessen aus gesunder frischer Hefe nicht in das umgebende Wasser über. Zu ihrer Isolierung verfährt man folgendermaßen [3]:

Frische gut ausgewaschene und abgepreßte Brauereiunterhefe wird im Vakuum über Schwefelsäure in dünner Schicht ausgebreitet, zwei Tage lang getrocknet, nochmals fein gepulvert und nunmehr zuerst einige Zeit bei 40°, schließlich nach langsamer Steigerung der Temperatur eine Viertelstunde bei 100° getrocknet. Das im Exsikkator erkaltete staubfeine gelbliche Pulver extrahiert man mit dem zehnfachen Gewicht 0,1 %iger Natronlauge drei Tage lang bei Zimmertemperatur bei Gegenwart von Toluol und filtriert schließlich die Lösung durch eine Chamberlandkerze in eine sterile Flasche.

Löst man in dieser die Maltase enthaltenden Flüssigkeit Maltose auf, so wird sie in zwei Moleküle Traubenzucker gespalten. Die Menge des letzteren bestimmt man durch Überführung in das Osazon; die Trennung von gleichzeitig gebildetem Maltosazon gelingt, indem man den Niederschlag mit dem 100-fachen Gewicht Wasser auskocht, welches nur das Maltosazon löst [4].

Umgekehrt vermag der wie oben bereitete Hefenauszug auch Glukose zu komplizierteren Kohlenhydraten, Isomaltose und Dextrinen aufzubauen, und zwar um so mehr, je mehr Glukose man der Enzymlösung zusetzt [5].

4. Ferner sind in solchen Extrakten stets noch eine ganze Reihe andrer Kohlenhydrate spaltender Enzyme vorhanden, von welchen die *Invertase* ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt, weil sie mit zu den am genausten studierten Enzymen gehört.

Da auch die Invertase durch die Zellwand lebenskräftiger Hefe nicht hindurch diffundiert, so erhält man bei der Digestion frischer Hefe mit Wasser nur sehr wenig wirksame Auszüge. Man muß vielmehr vor der Extraktion des Enzyms die Hefe schwächen oder töten.

Darstellung von Rohinvertase. Gewöhnliche Preßhefe wird einige Wochen bis Monate in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Hefe verflüssigt sich dabei. Das Unlösliche wird abfiltriert und die klare Flüssigkeit mit 70 %igem Alkohol versetzt, bis nichts mehr ausfällt, und der Niederschlag mit 45 %igem Alkohol gewaschen [6]. Oder man

[1]) A. Fernbach und J. Wolff, Ann. de l'Institut Pasteur, 18, 165 (1904); C. r. 139, 1217 (1904); 140, 95 (1905).

[2]) Vgl. A. Fernbach, Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, 1908, 648.

[3]) E. Fischer, H. 26, 74 (1898); A. Croft-Hill, Soc. 73, 635 (1898).

[4]) E. Fischer, B. 28, 1437 (1895).

[5]) A. Croft Hill, Soc. 73, 649 (1898); 83, 578 (1903). — Emmerling, B. 34, 600 (1901).

[6]) C. O'Sullivan und F. W. Tompson, Soc. 57, 869 (1890).

reibt 5 kg Hefe mit 5 l Alkohol an, läßt einen Tag stehen, filtriert die Hefe ab und digeriert sie einige Tage bei 2—5° mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser. Die abfiltrierten Auszüge werden mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt wird, nochmals durch ein Pukalfilter gesaugt, stark im Vakuum bei 40° eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt[1]).

Das so gewonnene Präparat stellt nach dem Trocknen im Vakuum ein gelbliches staubtrocknes Pulver dar, welches noch viel Asche, ferner Kohlenhydrate enthält und Eiweißreaktionen gibt. Eine weitere Reinigung gelingt nur in sehr unvollkommener Weise. A. Wróblewsky[2]) erhielt ein kohlenhydratfreies Enzym durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat und nachfolgende Dialyse; die beigemengten anorganischen Salze lassen sich zum großen Teil durch wochenlang anhaltende Dialyse entfernen[3]), wobei allerdings auch viel Enzym verloren geht.

Die Bestimmung der Wirksamkeit von Invertasepräparaten gestaltet sich sehr einfach, indem man eine abgemessene Menge bei 25° im Polarimeterrohr auf eine Rohrzuckerlösung einwirken läßt und den Drehungsrückgang innerhalb einer bestimmten Zeit abliest. Doch muß man, wenn man aus der Drehung auf die gebildete Menge Invertzucker schließen will, dabei beachten, daß vor der Ablesung behufs Ausschaltung der Multirotation die Flüssigkeit mit Soda schwach alkalisch gemacht werden muß[4]).

Die Invertase der *Monilia candida* läßt sich aus den unverletzten Zellen überhaupt nicht mit Wasser extrahieren. Man kann in diesem Falle das Enzym nachweisen, indem man die Zellen durch Zerreiben mit Glaspulver zerreißt[5]), oder besser, indem man in der später (S. 322) beschriebenen Weise einen Preßsaft der Zellinhaltstoffe darstellt[6]).

5. Mit den Disaccharide hydrolysierenden Enzymen stehen im nächsten Zusammenhang die Glukoside spaltenden Enzyme. Von diesen ist am eingehendsten untersucht das *Emulsin,* welches das Amygdalin in zwei Moleküle Traubenzucker, je ein Molekül Benzaldehyd und Blausäure zerlegt.

Man gewinnt es am besten, indem man feinzerriebene Mandeln mit Chloroformwasser einige Zeit extrahiert, die Hauptmenge der Eiweißstoffe mit etwas Essigsäure niederschlägt und das Filtrat mit Alkohol fällt[7]).

Die Substanz enthält noch Eiweißstoffe sowie Kohlenhydrate; eine weitere Reinigung ist bisher nicht gelungen. Interessant ist, daß auch dieses Präparat den der Spaltung entgegengesetzten Fortgang wenigstens bis zu einem gewissen Grade zu katalysieren vermag; es findet nämlich unter seiner Einwirkung eine Vereinigung von Benzaldehyd mit Blausäure statt, und zwar entsteht nur die rechtsdrehende Form[8]). Es liegt hier eines der besten Beispiele asymmetrischer Synthese vor.

Synthese des d-Benzaldehydzyanhydrins. 5 g Emulsin werden mit 20 ccm Wasser angerieben, 0,675 g Blausäure hinzugesetzt, nach einer Stunde 20 g Benzaldehyd unter ständigem Schütteln binnen $1^1/_2$ Stunden dazugetröpfelt und noch eine Stunde bei 20° geschüttelt. Das gebildete Nitril wird mit Chloroform ausgeschüttelt; die daraus durch Verseifung gewonnene l-Mandelsäure ist nahezu optisch rein.

[1]) W. A. Osborne, H. 28 408 (1899); B. Hafner, H. 42, 3 (1904).
[2]) Wróblewski, B. 31, 1134 (1898).
[3]) Osborne, a. a. O. S. 416; Hafner, a. a. O. S. 7.
[4]) O'Sullivan und Tompson, a. a. O. S. 866. — C. S. Hudson, Am. Soc. 30, 564 (1908).
[5]) E. Fischer und P. Lindner, B. 28, 3037 (1895).
[6]) E. Buchner, und J. Meisenheimer, H. 40, 167 (1903).
[7]) Hérissey, zitiert nach Bourquelot Ar. (1907), 173.
[8]) L. Rosenthaler, Bio. Z. 14, 251 (1908).

b) Gärungsenzyme [1]).

1. *Zymase.* Obwohl erst seit kaum zwölf Jahren bekannt, gehört die Hefenzymase, das Enzym der alkoholischen Gärung, zu den am eingehendsten untersuchten Enzymen. Sie ist wahrscheinlich in pflanzlichen und tierischen Organismen allgemein verbreitet, findet sich aber besonders reichlich in der Hefe. Das beste Ausgangsmaterial stellt frische Brauereiunterhefe dar. Die Zymase diffundiert unter keinen Umständen durch die Zellwand; um das Enzym aus der Zelle zu isolieren, ist es daher erforderlich, die Zellmembran durch Zerreiben mit Sand und Kieselgur zu zerreißen und dann den Zellsaft auszupressen. Eine andre Methode zur Trennung der Enzymwirkung von dem Lebensprozeß der Hefe besteht darin, daß man die Zellen durch Eintragen in Alkoholäthermischung oder Aceton plötzlich abtötet, ohne das Enzym zu vernichten.

Darstellung von Hefepreßsaft [2]). 1 kg gut gewaschene, unter einem Druck von etwa 20—30 kg pro Quadratzentimeter in der hydraulischen Presse abgepreßte Hefe wird mit 1 kg Quarzsand und 300 g Kieselgur gut durchgemischt und in 4—6 Portionen in einer großen Reibschale mit schwerem Pistill so lange zerrieben, bis die anfangs ganz pulverige Masse vollkommen weich und knetbar geworden ist. Der gewonnene Teig wird in ein sehr starkes, nicht appretiertes Segeltuch eingeschlagen, in einen dickwandigen, vielfach durchlochten Stahlzylinder eingesetzt und unter die hydraulische Presse gebracht. Bei langsamem Anziehen der Schraube beginnt ein fast klarer, gelblicher Saft abzufließen, welcher direkt auf ein Papierfilter tropft und in einem mit Eis gekühlten Gefäß aufgefangen wird. Man steigert im Verlauf von etwa zwei Stunden den Druck allmählich so, daß er schließlich etwa 90 kg pro Quadratzentimeter beträgt, und beläßt dann noch etwa eine Stunde bei diesem Druck, wobei die Presse ständig nachgezogen werden muß. Man erhält etwa 400 ccm Saft; durch nochmaliges Zerreiben des Preßkuchens und wiederholtes Pressen lassen sich weitere 100 ccm gewinnen.

Der frische Hefepreßsaft stellt eine etwas dickflüssige, opaleszierende Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe dar, welche auf Zusatz von Zucker bei Zimmertemperatur alsbald in lebhafte Gärung gerät.

Darstellung von Dauerhefe [3]). 500 g gut abgepreßte Brauereiunterhefe wird, grob zerkleinert, auf ein Haarsieb gebracht und das Ganze in eine Schale mit 3 l Aceton eingetaucht. Durch Heben und Senken des Siebes und Reiben mit einer Bürste schwemmt man die Hefe in 3—4 Minuten durch die Maschen hindurch und läßt sie dann noch 10 Minuten im Aceton liegen. Die Hefe setzt sich gut am Boden ab; man dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab und filtriert den Bodensatz an der Saugpumpe. Der Filterrückstand wird aufs neue in 1 l Aceton gegeben, ordentlich durchgemischt, wieder abgesaugt und endlich mit 250 ccm Äther gut ausgewaschen. Die Hefe wird dann zunächst an der Luft getrocknet, nochmals fein zerrieben und zum Schluß 24 Stunden bei 45° im Trockenschrank gehalten. Das Präparat, ein staubtrockenes Pulver, vergärt energisch Zuckerlösungen und ist lange Zeit haltbar.

Zur Ermittlung der Gärkraft [4]) verfährt man in der Weise, daß man in einem kleinen Erlenmeyerkolben (100 ccm) mit eingeschliffenem Glasstopfen, der ein Meißlsches Ventil trägt, 20 ccm Preßsaft (2 g Dauerhefe) mit 8 g Rohrzucker (bzw. 10 g Wasser und 4 g Rohrzucker) bei Gegenwart von 1% Toluol zusammengibt und den Gewichtsverlust nach einem, zwei, drei und vier Tagen bei 22° bestimmt. Die Abnahme soll 1—2 g Kohlendioxyd betragen.

[1]) Die wichtigsten Arbeiten über Gärungsenzyme sind in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft vom Jahre 1897 ab erschienen. Die Untersuchungen bis zum Jahr 1902 sind zusammengefaßt in E. u. H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung (1903). — Über neuere Literatur vgl. A. Mayer und J. Meisenheimer, Die Gärungschemie (1906) sowie das Sammelreferat von J. Meisenheimer, Bioch. Zentralblatt, 6, 621 (1907).

[2]) E. u. H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, S. 58.

[3]) R. Albert, E. Buchner u. R. Rapp, B. 35, 2376 (1902). — E. u. H. Buchner u. M. Hahn a. a. O., S. 265. [4]) E. u. H. Buchner u. M. Hahn a. a. O., S. 80.

Alle Versuche, die in dem Preßsafte enthaltene Zymase in reinerer Form zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben. Es macht zwar keine Schwierigkeiten, aus dem Saft das wirksame Enzym mit Alkohol oder Aceton analog dem oben für Dauerhefe angegebenen Verfahren ohne Einbuße an Wirkung niederzuschlagen[1], allein die Fällung enthält auch so gut wie alle Verunreinigungen, d. h. Eiweißkörper, Kohlenhydrate und Aschenbestandteile des ursprünglichen Saftes, so daß also auf diesem Wege kein Fortschritt erzielt wird. Zur Gewinnung gärkräftiger Präparate ist übrigens ein sehr großer Alkohol- bzw. Acetonüberschuß erforderlich; wahrscheinlich rührt das daher, daß bei zu geringer Menge des Fällungsmittels stark wasserhaltige Niederschläge entstehen, welche sich, vielleicht durch gegenseitige Einwirkung ihrer verschiedenen Enzyme, noch rasch weiter verändern[2]. Auch eine Trennung der Zymase in die Einzelenzyme, aus welchen sie wahrscheinlich besteht, ist noch nicht gelungen. Dagegen läßt sich der die Gärung bewirkende Stoff in anderem Sinne in zwei Bestandteile zerlegen, nämlich in eigentliches Enzym und Koënzym. Die Trennung gelingt mit gleich gutem Erfolge nach zwei verschiedenen Methoden. Nach A. Harden und W. J. Young[3] preßt man den Hefesaft mit einem Druck von 50 Atmosphären durch eine mit einer 10 %igen Gelatinelösung imprägnierte Chamberlandkerze (Martinsches Gelatinefilter); dabei bleibt auf dem Filter, natürlich nicht in reinem Zustande, die eigentliche Zymase zurück, das Koënzym geht in das Filtrat. Nach E. Buchner und W. Antoni[4] erreicht man dasselbe durch 24-stündige Dialyse des Preßsaftes in Pergamentschläuchen gegen Wasser unter Eiskühlung, wobei man die Dialyse durch Rühren beschleunigt. Das Enzym bleibt im Dialysator, das Koënzym geht in das äußere Wasser über und kann daraus durch Eindampfen im Vakuum erhalten werden. Das Koënzym ist kochbeständig; es kann daher auch durch kurzes Aufkochen des Saftes oder noch einfacher durch Erhitzen von Hefe mit Wasser und nachfolgende Filtration gewonnen werden; bei diesem Verfahren wird natürlich das Enzym zerstört. Wahrscheinlich besteht das Koënzym aus einer phosphorsäurehaltigen Substanz.

Enzym und Koënzym sind nach der Trennung voneinander jedes für sich ganz unwirksam gegenüber Traubenzucker usw., vergären aber, wieder miteinander im richtigen Verhältnis vereinigt, zugesetzten Zucker ebenso energisch wie der ursprüngliche Saft.

Präparativ, d. h. also für Vergärungsversuche von Zucker im Laboratorium oder in der Technik, bietet keines der vorstehend erwähnten Zymasepräparate Vorteile. Will man eine möglichst vollständige und schnelle Umwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd erreichen, so ist es am einfachsten, eine etwa 10—20 %ige Lösung der betreffenden Zuckerart, ev. nach vorangehender Sterilisation, mit einer Reinhefe ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Gewichtsteile vom verwendeten Zucker) zu versetzen und bei etwa 25° bis zum Verschwinden der Zuckerreaktionen (1—2 Tage) vergären zu lassen.

2. Außer der Hefenzymase ist bisher nur noch ein einziges Gärungsenzym isoliert worden, nämlich die ihrer Wirkung nach der Zymase sehr nahestehende

[1] E. u. H. Buchner u. M. Hahn, a. a. O., S. 237.
[2] E. Buchner u. F. Duchaček, Bio. Z. 15, 225 (1909).
[3] Harden u. Young, Proceedings of the Royal Soc. 77, 408 (1906).
[4] Buchner und Antoni, H. 46, 136 (1905).

Laktazidase der Milchsäurebakterien[1]). Da die letzteren nicht wie Hefe in der zur Enzymbereitung erforderlichen Menge im Handel ohne weiteres zu haben sind, muß man sich die Bakterien erst heranzüchten:

Durch Verzuckern eines Gemenges von gleichen Teilen Roggen- und Gerstenmalz bereitet man sich nach der Seite 319 gegebenen Vorschrift eine hoch konzentrierte, etwa 20 % Maltose enthaltende Malzroggenmaische, entfernt durch Filtration mittelst grober Tücher so gut als möglich die Treber und impft die ziemlich klare Maische nach dreimaliger Sterilisation im Dampfstrome unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln der Reinzucht mit kräftigen Kulturen des Bazillus Delbrücki. Als Zuchtgefäße eignen sich sehr gut etwa zu fünf Sechstel gefüllte, mit Watte verschlossene Fünfliterkolben; die günstigste Temperatur ist 40 bis 45 °. Nach zehn Tagen hebert man die über der herausgewachsenen Bakterienernte überstehende, nur wenig trübe Flüssigkeit ab und zentrifugiert den Bodensatz in einer großen Zentrifuge mit 3000 Touren pro Minute, je 20 Minuten lang. Die Bakterien setzen sich fest am Boden der Zentrifugiergefäße ab; man rührt sie noch einmal mit Wasser auf, zentrifugiert nochmals und trocknet die Masse über Nacht auf Ton.

Die auf diese Weise von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreiten Bakterien werden in einer großen Reibschale in das 15—20fache Gewicht Aceton eingetragen mit einem Pistill unter dem Aceton 10—15 Minuten lang zu einem feinen Pulver zerrieben, abgesaugt, mit Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g auf 1 l Maische.

Dieses Präparat von Laktazidase ist natürlich außerordentlich unrein enthält es doch nicht nur die Bakterienleiber, sondern auch noch eine ganze Menge Würzebestandteile, welche durch die saure Reaktion der Flüssigkeit niedergeschlagen werden. Daher ist die Wirkung auch nur eine sehr geringe aber immerhin so stark, daß sie mit Sicherheit nachzuweisen ist, wenn man etwa 10 g mit 50 g Wasser und 20 g Zucker bei Gegenwart von Kalziumkarbonat und Toluol einige Tage bei 45 ° stehen läßt. Die dabei entstehende Milchsäure ist inaktiv, während die zur Darstellung des Dauerpräparates angewandten lebenden Bakterien aller Wahrscheinlichkeit nach d-Milchsäure erzeugen.

Will man sich aktive Milchsäure bereiten, so muß man also lebende Bakterien verwenden. Man verfährt genau wie oben für das Züchten der Milchsäurebakterien angegeben, gibt aber den Nährlösungen außerdem Kalziumkarbonat im Überschuß zu und impft mit einer Bakterienrasse, welche die gewünschte Art Milchsäure bildet. Nach beendeter Gärung säuert man das Ganze an schüttelt sehr häufig mit Äther aus und reinigt die entstandene Milchsäure durch Kristallisation des Zinksalzes.

IV. Oxydasen und Reduktasen.

a) Tierische Oxydasen. Oxydierende Enzyme spielen ohne Zweifel im Stoffwechselprozeß von Tieren und Pflanzen eine große Rolle. Trotzdem ist unsere Kenntnis insbesondere tierischer Oxydasen nur eine geringe; sie scheinen sehr empfindlicher Natur zu sein und daher ihrer Abtrennung von den übrigen Lebensfunktionen große Schwierigkeiten in den Weg zu setzen. Unter den aus den verschiedenen Organen isolierten tierischen Oxydasen ist kaum eine welche einen wirklich energischen Oxydationsprozeß auszulösen imstande ist. Der Nachweis beschränkt sich meist auf einige qualitative Reaktionen, Bläuung von Guajaktinktur u. ähnl.; neuerdings ist daher sogar die Existenz einer der best untersuchten, der *Salicylase*, direkt bestritten worden[2]).

[1]) E. Buchner und J. Meisenheimer, B. 36, 635 (1903); A. 349, 125 (1906).
[2]) O. Dony u. J. van Duuren, Bull. Acad. roy. Belgique, 1907, 537.

b) Pflanzliche Oxydasen. **1.** *Laccase.* Genauer bekannt sind pflanzliche)xydasen. An erster Stelle ist hier zu erwähnen die *Laccase* von G. Bertrand[1]). Ian gewinnt sie, indem man den Saft des tonkinesischen Lackbaums mit dem ier- bis fünffachen Volumen Alkohol fällt, den Niederschlag durch gründliches uswaschen mit Alkohol, nochmaliges Aufnehmen in Wasser und wiederholtes usfällen mit Alkohol reinigt. Diese Laccase besteht im wesentlichen aus ohlenhydraten und einer manganreichen Asche. Sie wirkt nur in schwach lkalischer Lösung; sie oxydiert unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs den indensaft des Lackbaumes zu einem schwarzen Lack, außerdem aber auch nehrwertige Phenole, besonders Hydrochinon, zu Chinonen. Bei diesen Oxylationen spielt der Mangangehalt eine große Rolle, ja verschiedene neuere utoren[2]) sind sogar geneigt, die ganze Wirkung lediglich auf das Zusammenvirken von Mangansalzen mit einem beliebigen Kolloid (Albumin) bei Gegenwart on Luftsauerstoff und Alkali zurückzuführen. Demnach ist die enzymatische Natur auch der Laccase zweifelhaft.

2. Neuerdings sind von A. Bach und R. Chodat die oxydierenden nzyme einer Anzahl von Wurzeln, Meerrettigwurzeln, Rüben usw. genau unteraucht worden. Die Bereitung besonders reiner *Peroxydase* gelingt auf folgenem Wege[3]):

30 kg weiße Rüben werden zerkleinert, abgepreßt und der erhaltene Saft — 20 l — nit 2 l Alkohol versetzt. Nach dem Filtrieren gibt man 130 l Alkohol zu und trocknet den bgesaugten Niederschlag (52 g) im Vakuum. Von dieser ersten Fällung geht beim Vereiben mit 600 ccm Wasser nur ein geringer Teil (7 g) in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit vird mit 40 g basischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag abgesaugt und das klare Filrat mit trockenem Natriumkarbonat (etwa 25 g) bis zum Ausbleiben jeder Trübung beandelt. Das alkalische Filtrat davon (600 ccm) wird durch echtes Pergament gegen destilertes Wasser, das öfter gewechselt werden muß, 13 Tage lang dialysiert, schließlich mit em sechs- bis siebenfachen Volumen absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag (weniger ls 1 g) nach 24stündigem Stehen abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Die auf diese Weise gereinigte Peroxydase enthält wenig Asche und tickstoff und gibt eine Anzahl von Eiweißreaktionen. Sie oxydiert aromatische mine und Phenole, desgleichen Jodwasserstoffsäure nur bei Gegenwart von Iydroperoxyd. Zur quantitativen Bestimmung der Wirksamkeit von 'eroxydasepräparaten löst man eine abgewogene Menge in etwa 0,5 %igem Iydroperoxyd und setzt 1 g Pyrogallol hinzu; das nach längerem Stehen auseschiedene Purpurogallin wird abfiltriert und gewogen.

3. Die bisher erwähnten Oxydasen vermögen nur leicht oxydierbare Körper nzugreifen. Von ihnen in dieser Hinsicht scharf unterschieden ist die *Oxyase der Essigbakterien.* Diese oxydiert Alkohol zu Essigsäure, vollzieht also inen Oxydationsprozeß, der auf rein chemischem Wege nur durch recht enerische Oxydationsmittel zustande gebracht werden kann. Das oxydierende Enzym er Essigbakterien läßt sich, ähnlich wie die Laktazidase der Milchsäurebakterien, ur durch Abtöten der Bakterien mit Aceton nachweisen; eine Darstellung des nzyms im gelösten Zustande ist bisher nicht gelungen[4]).

---

[1]) Bertrand, Bl. [3] 11, 717 (1894).

[2]) A. Trillat, C. r. 138, 94 u. 274 (1904); O. Dony, Bull. Acad. roy. Belgique, 908), 105.

[3]) A. Bach und J. Tscherniack, B. 41, 2345 (1908).

[4]) E. Buchner u. J. Meisenheimer, B. 36, 637 (1903); E. Buchner u. R. Gaunt, . 349, 140 (1906).

Größere Mengen von Essigbakterien (am besten *Bacterium aceti*, welches man sich jederzeit durch Stehenlassen von Bier an der Luft in einer Glasschale verschaffen kann) züchtet man auf mit 4 % Alkohol und 1 % Essigsäure versetzter Bierwürze. Als Zuchtgefäße eignen sich möglichst große flache Glasschalen, welche durch Überdecken mit einer Lage Watte gegen das Hereinfallen von Keimen aus der Luft einigermaßen geschützt sind. Die Bakterien bilden binnen vier bis fünf Tagen nach der Impfung eine ziemlich kräftige Decke auf der Nährlösung. Nach dieser Zeit hebert man die untere klare Flüssigkeitsschicht ab; der Rest wird zentrifugiert und die so von der Hauptmenge Flüssigkeit befreiten brüchigen Bakterienhäute werden nach einmaligem Auswaschen mit Wasser oberflächlich auf Ton getrocknet. Am anderen Tage trägt man die Masse in das 10—20fache Gewicht Aceton ein, verreibt sie zu einem feinen Pulver, filtriert nach zehn Minuten ab, wäscht mit Äther und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Bakterienpräparat ist ein gelbliches staubtrocknes Pulver, welches verdünnte (4 %ige) Lösungen von Äthylalkohol bei Gegenwart antiseptischer Mittel (Toluol) und Durchleiten eines Luftstromes, allerdings nur in recht geringen Mengen, zu Essigsäure oxydiert. Die Quantität der wegen ihrer Flüchtigkeit leicht zu bestimmenden Essigsäure bildet ein bequemes Maß für den Enzymgehalt der abgetöteten Bakterienmasse.

Manche Essigbakterien, nämlich *Bakterium xylinum*, greifen mehrwertige Alkohole in der Weise an, daß sie zuerst die sekundäre Karbinolgruppe zur Ketogruppe oxydieren; ein hierauf gegründetes Verfahren zur Darstellung von Dioxyaceton ist bereits 2. Bd. S. 35 beschrieben.

4. An die Oxydasen anzuschließen ist ein weit verbreitetes Enzym, welches Hydroperoxyd in Wasser und Sauerstoff spaltet, die *Katalase*. Von den Katalasen, welche sich in fast allen Tier- und Pflanzenteilen finden, ist am besten untersucht die Katalase des Blutes, auch *Hämase* [1]) genannt.

Darstellung der Hämase. Defibriniertes Ochsenblut bleibt mit dem zehnfachen Volumen kohlensauren Wassers über Nacht stehen. Dann wird zentrifugiert und filtriert, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt, die Hämoglobin-Alkohollösung abgegossen und der rotbraune Niederschlag noch wiederholt mit 50 %igem Alkohol gewaschen. Die im Vakuum getrocknete Fällung verreibt man zu einem feinen Pulver, rührt sie mit Wasser an und läßt zwei bis drei Tage im Eis stehen, um das Enzym vollkommen zu extrahieren. Die Lösung wird so oft durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, bis sie ganz klar ist; die schwach gelbliche Flüssigkeit zerlegt zugesetztes Hydroperoxyd kräftig unter Entwicklung von Sauerstoff.

5. Reduzierende Enzyme, *Reduktasen* oder *Hydrogenasen* genannt, sind nicht mit Sicherheit bekannt.

---

[1]) G. Senter, Ph. Ch. 44, 272 (1903).

Kondensation.

Bearbeitet von

Dr. Richard Kempf in Berlin.

Einleitung.

Als Kondensationen im engeren Sinne bezeichnet man wohl am besten diejenigen Synthesen der organischen Chemie, die unter Abspaltung von Elementen oder einfacher Verbindungen verlaufen. In dieser Definition verstehe ich unter dem schwankenden Begriff der Synthese nur solche zum Aufbau organischer Substanzen dienenden Reaktionen, durch welche eine neue direkte Verkettung von Kohlenstoffatomen herbeigeführt wird (Kernsynthesen).

Als Kondensationen im weiteren Sinne lassen sich die chemischen Prozesse bezeichnen, bei denen zwar gleichfalls Elemente oder einfache Verbindungen abgespalten werden, bei denen aber nicht eine direkte Verknüpfung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff, sondern zwischen Kohlenstoff und Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, Stickstoff und Sauerstoff usw. stattfindet.

Diese Scheidung der verschiedenen Arten von Kondensationsprozessen rechtfertigt sich einmal nach dem Prinzip: divide et impera aus rein praktischen Gründen, sodann aber zwingt auch die Ausnahmestellung, die die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung infolge ihrer Festigkeit im allgemeinen einnimmt, aus inneren Gründen dazu.

Wenn ich es im folgenden unternehme, das fast unabsehbare Gebiet der Kondensationsreaktionen auf dem eng begrenzten Raume von wenigen Druckbogen zu behandeln, so ist das nur unter gewissen Einschränkungen und Vorbehalten möglich.

Zunächst beschränke ich mich auf die soeben definierten „Kondensationen im engeren Sinne", behandle also nur die Vorgänge, bei denen unter Abspaltung von Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Stickstoff, Metall, Halogenwasserstoff, anorganischen Salzen, Wasser, Ammoniak oder organischen Komplexen eine Neuverkettung zweier oder mehrerer Kohlenstoffatome zustande kommt. Mithin fällt z. B. die Aneinanderknüpfung von Aminosäuren nach den Peptidsynthesen von Emil Fischer nicht in das zu behandelnde Gebiet, weil hier die Verkettung der Moleküle durch Kohlenstoff-Stickstoffbindung stattfindet. Ebensowenig werden Additionsreaktionen berücksichtigt wie die Kolbesche Salizylsäuresynthese oder die (2. Bd. 268 ff. behandelten) Polymerisationserscheinungen, z. B. die Bildung von Benzol aus Azetylen, weil in diesen Fällen zwar eine

neue direkte Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung eintritt, nicht aber gleichzeitig die Abspaltung eines Elementes oder einer Verbindung [1]). Aus ähnlichem Grunde wurden die metallorganischen Synthesen, z. B. die Grignardschen Arbeitsmethoden, nicht behandelt, deren primärer Vorgang ja eine Addition ist (vgl. den Abschnitt über metallorganische Verbindungen). Auf die ausführliche Behandlung der auf intramediärer Aldolbildung beruhenden Kondensationen (z. B. der Perkinschen Zimtsäuresynthese) wurde nur deshalb an dieser Stelle verzichtet, weil dieses Thema an anderem Orte behandelt ist (vgl. Karboxylgruppe).

Trotz der Abgrenzung des Stoffs nach diesen Gesichtspunkten mußte nichtsdestoweniger auf Vollständigkeit verzichtet werden. Es konnte sich nur darum handeln, einige Kondensations**beispiele** von besonderer theoretischer oder praktischer Wichtigkeit zu beschreiben.

Dieser Verzicht auf Vollständigkeit in der Zusammenstellung der Kondensationsmethoden gebot sich um so eher, als eine große Anzahl Kondensationsprozesse an anderen Stellen des Handbuches ausführlich behandelt sind, z. B. die Synthesen durch Wasserstoffabspaltung unter **Oxydation** (vgl. Stoermer, 2. Bd. 65—73), die Synthesen durch Sauerstoffabspaltung unter **Reduktion** (vgl. Stoermer, 2. Bd. 135—256), die Synthesen durch Abspaltung von Stickstoff unter **Azokörper** usw. Ferner verweise ich bezüglich der besonders wichtigen Synthesen, die sich auf den Eintritt der Zyangruppe in organische Verbindungen gründen, auf den Abschnitt über die Zyangruppe. Endlich sind viele Kondensationen (z. B. die Friedel-Craftssche Synthese), die sich nur bei Anwesenheit bestimmter Katalysatoren vollziehen, in dem Kapitel: **Katalyse** (2. Bd. 297) bearbeitet worden und sämtliche Aldehydkondensationen in dem Kapitel: **Aldehydgruppe.**

Erster Abschnitt.

Kondensation unter Abspaltung von Elementen.

Erstes Kapitel: Abspaltung von Wasserstoff.

Häufig verknüpfen sich zwei organische Verbindungen durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung in der Weise, daß Wasserstoff abgespalten wird. Der Vorgang verläuft entweder als pyrogene Reaktion nach folgendem Schema:

$$>CH + >CH = >C \cdot C< + H_2$$

oder aber als Oxydationsreaktion in diesem Sinne:

$$>CH + >CH + O = >C \cdot C< + H_2O.$$

[1]) Man sollte aus mehrfachen Gründen daran festhalten, daß das wesentliche Charakteristikum einer Kondensation die Abspaltung eines Elementes oder einer Verbindung ist; das liegt schon in dem Begriff „Kondensation" = Verdichtung, nicht bloß im physikalischen, sondern auch im chemischen Sinne. Die Benzoïnbildung (2. Bd. 300) aus Benzaldehyd als „Benzoïnkondensation" zu bezeichnen, ist hiernach inkorrekt; der Vorgang stellt eine Addition oder eine Polymerisation vor.

I. Kondensation durch unmittelbare Wasserstoffabspaltung.

Beim **Durchleiten** von Benzoldämpfen **durch ein glühendes Eisenrohr** vollzieht sich die folgende Reaktion: $C_6H_6 + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$.

Dieser Prozeß, der ein typisches Beispiel einer pyrogenen Synthese bildet, ist die gewöhnliche Darstellungsart von Diphenyl nach der Berthelotschen Methode [1]).

Darstellung von Diphenyl [2]). (Abb. 2.) Der Siedekolben S von etwa 1½ l Inhalt enthält 500 g Benzol, das in einem Wasserbade zum Sieden erhitzt wird. Aus dem Siedekolben gelangen die Benzoldämpfe durch das Glasrohr b in das schmiedeeiserne Rohr R (von etwa 1 m Länge und 20 mm lichter Weite), das mit Bimssteinstücken gefüllt ist und in einem gut wirkenden Verbrennungsofen zur hellen Rotglut erhitzt wird. Das überschüssige, unverändert gebliebene Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Diphenyl durch das Rohr e in den Kühler K und fließt dann durch das Rohr c, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben zurück. Aus dem Rohrstutzen d entweicht der gebildete Wasserstoff; a ist ein Sicherheitsrohr. Nach 6—10 stündigem Gange des kontinuierlich funktionierenden Apparates wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; die über 150° siedende Fraktion erstarrt in der Vorlage und ist fast reines Diphenyl. Ausbeute daran über 100 g.

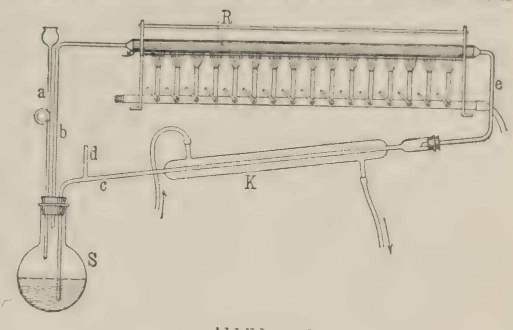


Abbildung 2.
Apparat zur Darstellung von Diphenyl.

Neben Diphenyl lassen sich aus den hochsiedenden Fraktionen drei Kohlenwasserstoffe isolieren: p-Diphenylbenzol, m-Diphenylbenzol und Triphenylen [3]) (vgl. auch weiter unten S. 332).

Durch die gleiche Methode lassen sich die Benzolkerne im Diphenylmethan verknüpfen, wobei Fluoren entsteht [4]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + H_2$$

Der Wasserstoff entweicht in diesem Falle nicht als solcher, sondern reduziert ein zweites Molekül Diphenylmethan zu Benzol und Toluol.

In ähnlicher Weise entsteht aus Stilben Phenanthren und daneben Toluol [5]):

$$3\begin{matrix} C_6H_5 - CH \\ \| \\ C_6H_5 - CH \end{matrix} = 2\begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{matrix} + 2\,C_6H_5 \cdot CH_3$$

und aus Toluol bez. Dibenzyl ebenfalls Phenanthren [6]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH_2 \\ | \\ C_6H_5 - CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{matrix} + 2\,H_2.$$

Leitet man Äthylen durch ein dunkelrot glühendes

1) Berthelot, Z. 1866, 707.

2) Nach E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate, 7. Aufl., S. 63. — Vgl. auch G. Schultz, B. 9, 547 (1876); Hübner, A. 209, 339 (1881); Lacoste und Sorger, A. 230, 5 (1885).

3) H. Schmidt und G. Schultz, A. 203, 135 (1880); Mannich, B. 40, 163 (1907).

4) Graebe, A. 174, 194 (1874).

5) Graebe, A. 174, 177 (1874).

6) Graebe, B. 7, 48 (1874).

Glasrohr, so entsteht neben Benzol, Naphtalin, Anthracen und vielen anderen Produkten Divinyl [1]):

$$2\,CH_2:CH_2 = CH_2:CH-CH:CH_2 + H_2.$$

Leitet man ein Gemisch von Benzoldampf und Acetylen durch eine glühende Röhre, so entsteht neben anderen Produkten unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff Naphtalin [2]):

```
     CH          CH            CH   CH
 HC╱  ╲CH         ╲CH       HC╱  ╲C╱  ╲CH
  |    ||    +          =    |    ||    |    + H2.
 HC╲  ╱CH         ╱CH       HC╲  ╱C╲  ╱CH
     CH          CH            CH   CH
```

Beim Durchleiten eines Gemisches von Benzoldampf und Äthylen durch ein glühendes Rohr erhält man aus 1,5 l Benzol [3]): 80 g unverändertes Benzol, 17 g Styrol $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, 300 g Diphenyl, 10 g Phenanthren und 15 g Anthracen. Wie man aus diesem Beispiel ersieht, führen die pyrogenen Prozesse häufig zu einem wenig einheitlichen Reaktionsgemisch.

Auch Phenole können sich unter geeigneten Umständen, z. B. in der **Alkalischmelze,** unter Wasserstoffaustritt kondensieren und in Diphenole übergehen. So bildet sich aus Hydrochinon in der Natronschmelze neben Oxyhydrochinon Dihydrochinon

$(OH)_2 \cdot C_6H_3 - C_6H_3 \cdot (OH)_2$ und δ-Hexaoxydiphenyl $(OH)_3C_6H_2 - C_6H_2(OH)_3$ [4]).

Von Interesse ist auch der ziemlich glatte Übergang von ameisensauren Salzen beim schnellen Erhitzen in oxalsaure Salze (über 70 % Ausbeute) [5]):

$$2\,H \cdot COOK = COOK \cdot COOK + H_2.$$

Daneben entsteht etwas Karbonat.

Nach Patenten der Elektrochemischen Werke, G. m. b. H., Bitterfeld [6] wird dieser Prozeß bei niederer Temperatur (280°) und im luftverdünnten Raume ausgeführt, wobei der entwickelte und abgesaugte Wasserstoff gleichzeitig als Wärmequelle ausgenutzt wird.

II. Kondensation unter Wasserstoffabspaltung mittels Oxydationsmittel

Die Methode, zwei organische Verbindungen durch direkte Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung in der Weise zu kuppeln, daß aus jeder der beiden Verbindungen je ein direkt an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom fortoxydiert wird, läßt sich häufig anwenden und hat in Wissenschaft und Technik die wichtigsten Synthesen ermöglicht.

Die Einteilung des ausgedehnten hierüber vorliegenden Materials erfolgt nach den angewendeten Oxydationsmitteln, von denen aber nur einige wichtigere Beispiele angeführt werden können. Es kommen für die in Rede stehenden Operationen meistens nur mildere Oxydations-

---

[1]) Norton und Noyes, B. 20, R. 200 (1887).

[2]) Berthelot, Bl. [2], 7, 306 (1867). [3]) Ferko, B. 20, 660 (1887).

[4]) Barth und Schreder, M. 4, 176 (1883) und M. 5, 589 (1884).

[5]) Merz und Weith, B. 15, 1508 (1882).

[6]) Franz. Pat. 381245, vgl. Ch.-Z. 1908, Rep. 32 und D.R.P. 204795, vgl. Ch.-Z. 190 Rep. 23.

mittel in Frage; denn im allgemeinen ist die Wirkung von starken Oxydationsmitteln auf organische Verbindungen weit eher eine destruktive als eine synthetische: Bei fast allen Oxydationsreaktionen, denen organische Substanzen unterworfen werden, treten — wenigstens als Nebenprodukte — Kohlenoxyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd auf, wie ja auch alle organischen Stoffe bei der Verbrennung an der Luft oder beim Erhitzen mit Kupferoxyd quantitativ zu den Endprodukten: Kohlendioxyd und Wasser, abgebaut werden können.

1. Der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel.

Die Indigochemie ist reich an Reaktionen, die hierher gehören. Die Darstellung von künstlichem Indigo nach dem Heumannschen Verfahren durch Behandlung von Phenylglykokoll oder dessen Orthokarbonsäure mit schmelzendem Alkali beruht z. B. auf der Kondensation des zunächst gebildeten Indoxyls [1] (I) bez. der zunächst gebildeten Indoxylsäure [2]) durch die Wirkung des Sauerstoffs der Luft (II):

$$\text{I}\quad C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CH_2 + H_2O$$

$$\text{II}\quad 2\, C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CH_2 + 2\,O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C:C\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Rascher vollzieht sich die Indigblaubildung allerdings bei Anwendung kräftigerer Oxydationsmittel, z. B. von Eisenchlorid und Salzsäure.

Neuerdings wurden zur Erhöhung der Ausbeute bei der Phenylglyzinschmelze verschiedene Kondensationsmittel vorgeschlagen, nämlich Anilinnatrium [3]), Formamid [4]), Dinatriumzyanamid [5]), Alkalialkoholat [6]), Alkaliamid [7]), Ätzalkalien mit Zusatz von metallischem Natrium [8]) oder gebranntem Kalk [9]) (als wasserbindende Mittel) u. a.

Ebenso geht Bromindoxyl beim Schütteln mit Luft in Dibromindigo über [10]):

$$2\,Br \cdot C_6H_3\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CH_2 + 2\,O = Br \cdot C_6H_3\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C:C\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C_6H_3 \cdot Br + 2\,H_2O.$$

Auf analoge Weise bildet sich aus Oxythionaphten durch Oxydation der Thioindigo [11]):

$$2\,C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C:C\left\langle{CO \atop S}\right\rangle C_6H_4$$

---

[1]) Heumann, B. 23, 3043 (1890); Baumann u. Tiemann, B. 13, 415 (1880); Bad. Anilin- u. Sodafbk., Ludwigshafen, D.R.P. 54626 (vgl. Winther, II, 507).

[2]) Heumann, B. 23, 3431 (1890).

[3]) Belart, Franz. Pat. 369907; vgl. Ch.-Z. 1907, R. 110.

[4]) Ges. f. chem. Industrie, Franz. Pat. 375812; vgl. Ch.-Z. 1907, R. 451; vgl. auch: D.R.P. 23143; Winther, II, 511.

[5]) Caro, V. St. Amer. Pat. 860900; vgl. Ch.-Z. 1907, R. 468; F. Becker, D.R.P. 31030; Winther, II, 517.

[6]) Chem. Fbk. v. Heyden, Radebeul, D.R.P. 138903; vgl. Winther, II, 510.

[7]) Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. Main, D.R.P. 137955; vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 6, 567. — Siehe auch: Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 154524; Friedl. 7, 273.

[8]) Baseler chem. Fabrik in Basel, D.R.P. 36266, vgl. Winther, II, 510.

[9]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 63310; vgl. Winther, II, 508.

[10]) A. Baeyer u. Bloem, B. 17, 969 (1884). [11]) Friedländer, A. 351, 390 (1907).

und ebenso aus Cumaranon der entsprechende indigoartige (rote) Farbstoff:

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{O}\rangle CH \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C:C\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$$

Darstellung von Dichlordinitrostilben. Erwärmt man 2-Chlor-4-nitrotoluol in alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Kali- oder Natronlösung auf 25—30°, so entsteht eine tiefpurpurrote Lösung, die durch den Luftsauerstoff (oder NaOCl) oxydiert wird zu cis- und trans-Dichlor-dinitrostilben[1]):

$$2\,NO_2 \cdot Cl \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \rightarrow NO_2 \cdot Cl \cdot C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2$$

Die Reaktion ist ziemlich allgemein anwendbar, führt aber bei gewissen Substituenten im Toluolkern auch zu Dibenzylderivaten[2]), z. B.:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

2. Oxyde und Superoxyde als Oxydationsmittel.

Die erste synthetische Darstellung von Chinolin gelang durch Überleiten von Allylanilindämpfen über **Bleioxyd,** das zur schwachen Rotglut erhitzt ist[3]):

H CH₂ / H H CH / H CH₂ / H NH → H H / H H / H H / H N

Der Vorgang entspricht der von Baeyer und Caro aufgefundenen Synthese von Indol aus Äthylanilin[4]).

Darstellung von Tetramethyldiamido-Diphenyl. Löst man Dimethylanilin in Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade und trägt alsdann in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein, so bildet sich Tetramethyldiamidodiphenyl (Tetramethylbenzidin). Nach beendeter Reaktion filtriert man, fällt das Filtrat mit Ammoniak und destilliert das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird mittels des Hydrochlorids oder durch Destillation gereinigt und aus Alkohol umkristallisiert[5]):

$$2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

Nach F. Lossen[6]) wirkt ein **Gemisch von gepulvertem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure** (etwa 33 % H_2SO_4) beim Erhitzen energisch auf Naphtalin in der Weise ein, daß sich neben Kohlendioxyd und Phtalsäure $\alpha\alpha$-Binaphtyl bildet:

$$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_7 - C_{10}H_7.$$

Die Bildung von Benzoësäure und Phtalsäure (neben Ameisensäure und anderen Produkten) aus Benzol bei dessen Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure[7]) dürfte ohne Zweifel so zu erklären sein, daß die zunächst gebildeten Kondensationsprodukte Diphenyl und Naphtalin (vgl. S. 329) oxydativ abgebaut werden.

---

[1]) Green, Marsden und Scholefield, P. Ch. S. 20, 185; C. 1904, II, 1740.
[2]) Dieselben, ebenda 23, 289; C. 1908, I, 642.
[3]) Koenigs, B. 12, 453 (1879).
[4]) A. Baeyer und Caro, B. 10, 692 (1877).
[5]) Michler und Pattinson, B. 14, 2163 (1881).
[6]) Lossen, A. 144, 78 (1867); W. Smith, Soc. 35, 225 (1879).
[7]) Carius, A. 148, 50 (1868).

3. Die Halogene als Oxydationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 129 ff.)

Durch Einwirkung von **Brom** auf Benzylzyanid bei 160—180° wird Wasserstoff in Form von Bromwasserstoff abgespalten. Man erhält (neben anderen Produkten) Dizyanstilben[1]):

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + 4\,Br = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CN \end{array} + 4\,HBr$$

Auch **Chlor und Jod** können gelegentlich in ähnlicher Weise als oxydative Kondensationsmittel Anwendung finden.

4. Einige Säuren und Salze als Oxydationsmittel.

(Vgl. Tabelle S. 129 ff.)

Dem oben (S. 330) erwähnten Übergang von Formiaten in Oxalate analog ist die Oxydation von Ameisensäure zu Oxalsäure mittels **verdünnter Salpetersäure**[2]) (vgl. Tabelle S. 132):

$$(H \cdot COOH)_2 \rightarrow (COOH)_2 + H_2.$$

Dieser Prozeß geht leicht weiter bis zur Bildung von Kohlendioxyd (und Wasser).

[Der umgekehrte Vorgang: Der Übergang von Oxalsäure in Ameisensäure läßt sich bekanntlich nach verschiedenen Methoden unschwer ausführen.]

Chromsäure und Chromate sind gelegentlich ebenfalls als oxydative Kondensationsmittel brauchbar (vgl. Stoermer, 2. Bd. 129, Tabelle).

Phenol läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (vgl. Tabelle S. 131) zu p-Biphenol oxydieren:

$$C_6H_5 \cdot OH \rightarrow HO \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot OH.$$

Darstellung von p-Biphenol[3]). Man versetzt ein Gemisch aus 100 g Phenol, 20 g Natriumbikarbonat und 200 ccm Wasser tropfenweise und unter Schütteln mit einem Gemisch von 20 g Kaliumpermanganat, das in 500 ccm Wasser und 150 g konzentrierter Schwefelsäure in 1 l Wasser gelöst ist. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, wäscht nach zwölf Stunden das ausgeschiedene Öl mit 500 ccm kalten Wassers und kocht es alsdann wiederholt mit je 100 ccm Wasser aus. Aus den heißen Filtraten scheidet sich beim Stehen allmählich Biphenol aus.

Ebenso entsteht bei der vorsichtigen Oxydation von o-Nitrophenol mit Kaliumpermanganatlösung Dinitrodiphenol[4]).

Zinnchlorid und andere Chlormetalle[5]), **Merkuro- und Merkurinitrat**[6]) (vgl. Tabelle S. 128 ff.) dienen bei der Fuchsindarstellung als kondensierende Oxydationsmittel.

$$NH_2\langle\;\rangle CH_3 + 2\langle\;\rangle NH_2 \longrightarrow H_2N\langle\;\rangle - \underset{\displaystyle|}{\overset{\displaystyle NH_2\langle\;\rangle}{}}\!CH - \langle\;\rangle NH_2$$

[1]) Reimer, B. 13, 742 (1880) u. B. 14, 1797 (1881). [2]) Ballo, B. 17, 9 (1884).
[3]) A. P. Dianin, Ж. 23, 508 (1883); vgl. J. 1883, 875. Vgl. auch über ähnliche Oxydationen anderer Phenole: B. 15, 1194 (1882).
[4]) Goldstein, B. 7, 734 (1874).
[5]) Renard und Franc, J. (1860), 720. [6]) Gerber-Keller, J. (1860), 720.

Das so aus p-Toluidin und Anilin zunächst gebildete Paraleukanilin wird durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels fast vollständig in den entsprechenden tertiären Alkohol: Pararosanilin verwandelt[1]). Der Prozeß ist vielfacher Anwendung fähig, und zwar führen die verschiedensten Oxydationsmittel in einem Gemisch von Aminen die Rosanilinbildung herbei. Für Versuche im kleinen eignet sich **Quecksilberchlorid** als oxydierendes Agens; in der Technik werden neben vielen anderen Oxydationsmitteln Quecksilbernitrat, **Arsensäure** und **Nitrobenzol** benutzt. Letzteres bedarf zur Entfaltung seiner Wirksamkeit eines Sauerstoffüberträgers; als solcher dient meist Eisen oder Eisenchlorid, außerdem begünstigt ein Zusatz von Chlorzink die Wasserbindung und damit auch die Oxydation. Das Nitrobenzol geht, während es oxydierend wirkt, unter Stickstoffentwicklung in Benzol über[2]).

Eisenchlorid leistet als oxydierendes Kondensationsmittel sowohl in wäßriger, wie in ätherischer Lösung auch sonst oft hervorragende Dienste; z. B. entzieht es Phenolen leicht Wasserstoff, so daß sich die aromatischen Kerne miteinander verknüpfen. Das β-Dinaphtol (I) ist zuerst von Dianin[3]) durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine wäßrige Lösung von β-Naphtol (II) dargestellt worden; Merz und Weith[4]), sowie Walder[5]) zeigten dann, daß sich die Oxydation in ätherischer Lösung viel glatter abspielt[6]).

$$\text{(I)}\quad 2\ C_{10}H_7\cdot OH + 2\,FeCl_3 = \text{(II)}\ HO\cdot C_{10}H_6-C_{10}H_6\cdot OH + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$$

Darstellung von β-Dinaphtol[5]). Käufliches β-Naphtol wird in einem Kolben in viel Äther gelöst. Zur Lösung setzt man auf 100 g β-Naphtol nach und nach 160 g wasserfreies Eisenchlorid (Theorie verlangt 113 g). Das Chlorid löst sich mit dunkelgrüner Farbe unter so bedeutender Erwärmung, daß der Äther ins Sieden gerät. Nach beendigtem Eintragen wird das Gemisch am Rückflußkühler 30—40 Stunden lang im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Abdestillieren des Äthers, wobei am Schluß viel Salzsäure entweicht, hinterbleibt eine dunkle Masse; diese wird in Wasser aufgeschlämmt, Bariumkarbonat hinzugefügt, dann in Natronlauge gelöst und filtriert. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Dinaphtol aus, das nach dem Auslaugen mit kochendem Wasser oder Ligroïn aus Benzol umkristallisiert wird. Ausbeute 63 g reines β-Dinaphtol = 60 % der Theorie.

Vanillin verwandelt sich in ähnlicher Weise durch Eisenchlorid in Dehydrodivanillin[7]):

$$\underset{4}{(OH)}\cdot\underset{3}{(CH_3O)}\cdot\underset{1}{(CHO)}\cdot C_6H_2 - C_6H_2\cdot\underset{1}{(CHO)}\cdot\underset{3}{(OCH_3)}\cdot\underset{4}{(OH)}$$

und Thymol in Dithymol[8]):

$$\underset{6}{(C_3H_7)}\cdot\underset{3}{(CH_3)}\cdot\underset{1}{(OH)}\cdot C_6H_2 - C_6H_2\cdot\underset{1}{(OH)}\cdot\underset{3}{(CH_3)}\cdot\underset{6}{(C_3H_7)}$$

Auch der schon S. 71 erwähnte Übergang von Dimethylpyrogalloläther in Cedriret (Cörulignon) ist eine analoge Kondensation

[1]) E. und O. Fischer, B. 13, 2206 (1880). [2]) Lange, B. 18, 1918 (1885).
[3]) Dianin, B. 6, 1252 (1873). [4]) Merz u. Weith, B. 14, 2345, Fußnote (1881).
[5]) Walder, B. 15, 2166 (1882).
[6]) Vgl. aber auch: Ullmann, Organisch-chemisches Praktikum (1908) S. 215.
[7]) Tiemann, B. 18, 3493 (1885). [8]) Dianin, Ж. 14, 135.

und gelingt ebenfalls mit Eisenchlorid; jedoch wirken Kaliumdichromat und Essigsäure, Chlor, Ferrizyankalium, Salpetersäure [1]) und andere Oxydationsmittel in gleicher Richtung.

Zweites Kapitel: Abspaltung von Sauerstoff.

Die Abspaltung von Sauerstoff erfolgt stets unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln, die aber häufig das entstandene Kondensationsprodukt gleich weiter reduzieren. Einige Beispiele werden dies klarlegen.

1. Zink als Reduktionsmittel.

(Vgl. auch 2. Bd. S. 158.)

Erhitzt man eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure und erhält sie längere Zeit im Sieden, so verknüpfen sich je zwei Moleküle des Ketons unter Abspaltung eines Atoms Sauerstoff miteinander [2]); man erhält stets zwei isomere Verbindungen:

$$\text{I}\quad 2\,C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\overset{O}{\overbrace{-\!\!-}}C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

α-Benzpinakolin

$$\text{II}\quad 2\,C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-C_6H_5 + H_2O$$

β-Benzpinakolin

Das α-Produkt lagert sich bei längerer Dauer des Prozesses und bei Anwendung starker Lösungen in das stabilere β-Produkt um. Um **α-Pinakoline** darzustellen, muß man die Lösung des Ketons in sehr viel Alkohol (z. B. eine 5 %ige Lösung von Benzophenon in 96 %igem Alkohol) zu einem heftig Wasserstoff entwickelnden Gemenge von Zinkschnitzeln und heißer konzentrierter Salzsäure gießen, 1—2 Stunden am Rückflußkühler kochen, durch Nachfügen von Säure die Wasserstoffentwicklung lebhaft unterhalten und dann siedend heiß abgießen: Beim Erkalten scheidet sich eine Kristallmasse ab, die hauptsächlich aus α-Pinakolin besteht [3]). Will man dagegen **β-Pinakoline** gewinnen, so löst man das Keton in so wenig Alkohol, daß beim Kochen eben eine klare Lösung entsteht, und kocht mehrere Tage hindurch bei ganz schwacher Wasserstoffentwicklung.

Zwischenprodukt bei der Pinakolinbildung aus Ketonen durch Reduktion sind wahrscheinlich die **Pinakone** [4]) (I), die bei der Darstellung von Pinakolinen meistens ebenfalls entstehen und leicht durch wassserentziehende Mittel [5]) in diese übergehen, und zwar zunächst in das α-Produkt (II), das sich sodann in das β-Isomere (III) umlagert.

$$\begin{matrix} R\cdot CO\cdot R \\ R\cdot CO\cdot R \end{matrix} \longrightarrow \text{I}\ \begin{matrix} R\cdot C(OH)\cdot R \\ | \\ R\cdot C(OH)\cdot R \end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} R\cdot C\cdot R \\ |\;\;>O \\ R\cdot C\cdot R \end{matrix} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!\begin{matrix} C\cdot R \\ | \\ CO\cdot R \end{matrix}$$

Die Pinakolinbildung ist ziemlich allgemeiner Anwendung fähig. Acetophenon [6]), Tolylphenylketon [7]) gehen z. B. ebenfalls durch Zink und Salzsäure zunächst in Pinakone und dann in Pinakoline über.

[1]) A. W. Hofmann, B. 11, 336 (1878); vgl. auch Liebermann, A. 169, 231 (1873); Liebermann und Flatau, B. 30, 234 (1897) und Nietzki und Bernard, B. 31, 1334 (1898).
[2]) Thörner u. Zincke, B. 11, 65 (1878). [3]) Thörner u. Zincke, B. 11, 68 (1878).
[4]) Holleman, R. 25, 206 (1906); vgl. C. 1906, II, 748.
[5]) Thörner u. Zincke, B. 10, 1473 (1877). [6]) Thörner u. Zincke, B. 11, 1988 (1878).
[7]) Thörner, A. 189, 108 (1877); vgl. B. 10, 1476 (1877).

Darstellung von β-Benzpinakolin[1]. In eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon wird das Vierfache der theoretischen Menge Acetylchlorid eingetragen; der Äther gerät in heftiges Sieden und scheidet nach wenigen Minuten einen weißen kristallinischen Körper ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Masse mit kochendem Chloroform oder Benzol extrahiert; durch Verdampfen oder auf Zusatz von Petroläther scheidet sich das β-Benzpinakolin in weißen Nädelchen ab, die aus heißem Chloroform umkristallisiert werden. Ausbeute quantitativ.

Läßt man nur die theoretische Menge Acetylchlorid (4,5 g auf 10 g Benzophenon) einwirken, so erhält man auf analoge Weise **α-Benzpinakolin.**

Um Pinakone in Pinakoline zu verwandeln, erhitzt man das betreffende Pinakon mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 200° oder löst es in kochendem Eisessig, setzt tropfenweise rauchende Salzsäure hinzu, fällt mit Wasser und filtriert nach einstündigem Stehen ab[2].

Auch Alkohol vermag im **Lichte** Benzophenon in Benzpinakon überzuführen[3].

Darstellung von Benzpinakon aus Benzophenon. 4 g Benzophenon werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in zugeschmolzener Röhre dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Nach achttägiger Bestrahlung hat sich 3,6 g Benzpinakon in Kristallen, also mit fast quantitativer Ausbeute, abgeschieden, und ein Teil des Alkohols ist in Aldehyd übergegangen.

Wirksam sind die brechbareren (blauvioletten) Lichtstrahlen, völlig unwirksam erwies sich rotes Licht[4]. Auch Benzylalkohol und Zymol vermögen unter der Mitwirkung des Lichtes Benzophenon zu Benzpinakon zu reduzieren[5].

Die Darstellung des einfachsten Pinakolins geschieht über das Pinakon (I), das man nach verschiedenen Methoden[6] aus Aceton erhält, und das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von Chlor in das β-Pinakolin (II) übergeht:

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow \mathrm{I}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{II}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CO-CH_3$$

Über die Entstehung von Biphtalyl $C_6H_4<\begin{matrix}C=\!=\!=C\\CO\quad O\ O\quad CO\end{matrix}>C_6H_4$ aus Phtalsäureanhydrid[7] $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ vgl. Stoermer, 2. Bd. 159.

2. Zinn als Reduktionsmittel.

Vgl. Stoermer, 2. Bd. 266 (Tabelle).

Drittes Kapitel: Abspaltung von Halogen.

Zwar sind auch Fälle bekannt, in denen sich aus zwei organischen Substanzen je 1 Atom Halogen direkt in freiem Zustande abspaltet und sich die zwei Kohlenstoffkerne mit den freigewordenen Valenzen verknüpfen, im allgemeinen muß jedoch das Halogen durch Reagenzien entzogen werden.

---

[1]) Paal, B. 17, 911 (1884). [2]) Zagumenny, Ж. 12, 429.

[3]) Ciamician und Silber, B. 33, 2912 (1900).

[4]) Ciamician und Silber, B. 35, 3595 (1902); vgl. auch Oechsner de Coninck und Devrien, C. r. 130, 1768 (1900), C. 1900, II, 334.

[5]) Ciamician und Silber, B. 36, 1577 (1903).

[6]) Vgl. z. B. Holleman, R. 25, 206 (1906); C. (1906), II, 748. Vgl. auch Stoermer, dieses Werk, 2. Bd. 146ff., 159ff.

[7]) J. Wislicenus, B. 17, 2179 (1884). Vgl. Gräbe und Juillard, A. 242, 222 (1887).

Dies geschieht meistens durch Metalle, selten durch Reduktionsmittel; denn bei Reduktionsprozessen pflegt ohne weiteres Wasserstoff an die Stelle des Halogens zu treten, wodurch die Verschmelzung der Kohlenstoffkerne vereitelt wird.

Von Metallen gelangen hauptsächlich **Silber, Kupfer** und **Natrium (oder Kalium)** zur Anwendung.

1. Silber als Kondensationsmittel.

Der Abspaltung mittels Silbers unterliegt fast ausschließlich Halogen in aliphatischer Bindung. Das Metall muß sich im molekularen Zustande befinden, d. h. amorph und sehr fein verteilt sein.

Darstellung molekularen Silbers[1]. *Reines, gut ausgewaschenes Chlorsilber wird in einem Batterieglase mit Wasser überschichtet und auf das Chlorsilber eine Tonzelle gestellt, die mehrere Zinkstangen enthält. Ein Stück Platinblech, an das ein Platindraht angeschweißt ist, wird in das Chlorsilber versenkt und dann der elektrische Strom durch Umwickeln der Zinkstangen mit dem Platindraht geschlossen. Fügt man einige Tropfen Salzsäure zu dem in der Zelle befindlichen Wasser, so läßt sich der Beginn der Reaktion wesentlich beschleunigen, und es gelingt, 250 g Chlorsilber innerhalb weniger Tage zu reduzieren. Um die Diffusion des Zinkchlorids möglichst zu beschränken, muß man dafür sorgen, daß die Flüssigkeit im Innern der Tonzelle stets tiefer steht als außen. Das graue pulvrige Silber wird zunächst mit Wasser, dann mit Ammoniak, hierauf wieder mit Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wird es auf 150° erhitzt und zuletzt, damit ein Präparat von einheitlicher Korngröße zur Verwendung gelangt, durch ein 100-Maschen-Sieb getrieben.*

Auch durch Reduktion von Chlorsilber mit Eisen und verdünnter Schwefelsäure[2], *mit Formaldehyd*[3] *oder Traubenzucker*[4] *in alkalischer Lösung usw. läßt sich molekulares Silber gewinnen.*

Noch wirksamer als molekulares Silber erweist sich gelegentlich die im Handel befindliche, aus einem äußerst feingemahlenen Pulver bestehende „Silberbronze"[1], *die durch Zermahlen chemisch reinen Blattsilbers hergestellt wird.*

Läßt man molekulares oder feinverteiltes Silber auf ein Gemisch von Halogenalkyl und halogensubstituierter Fettsäure oder deren Ester einwirken, so gelangt man zu höheren Fettsäuren, z. B. von Jodäthyl und β-Jodpropionsäure aus zur n-Valeriansäure[5]:

$$C_2H_5 \cdot J + J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,Ag = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,AgJ.$$

Bei Verwendung von aromatischen Halogenalkylen benutzt man besser feinverteiltes Kupfer (siehe S. 338).

Läßt man Silberpulver auf eine halogensubstituierte Fettsäure oder deren Ester einwirken, so vollzieht sich die Synthese zweibasischer Säuren. So stellte J. Wislicenus[6]) aus β-Jodpropionsäure Adipinsäure dar:

$$\begin{aligned} &COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2J + JCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,Ag \\ &\quad = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,AgJ. \end{aligned}$$

α-Brompropionsäureester ergibt ebenso beim Erhitzen mit molekularem Silber während einiger Stunden am Rückflußkühler auf

---

[1]) Gomberg und Cone, B. 39, 3286 (1906). Vgl. J. Wislicenus, A. 149, 220 (1869). [2]) Gorodetzky u. Hell, B. 21, 1801 (1888). [3]) Vanino, B. 31, 1765 (1898).
[4]) Vgl. z. B. Volhard, Anleitg. z. qual. chem. Analyse von H. v. Pechmann, 1. Aufl. (1904) S. 90. [5]) v. Schneider, Z. 1869, 342. [6]) J. Wislicenus, A. 149, 220 (1869).

150—160° neben anderen Produkten die beiden Modifikationen des s-Dimethyl-bernsteinsäureesters[1]):

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH \end{matrix} + 2\,Ag = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot COOH \end{matrix} + 2\,AgBr.$$

Bei symmetrisch halogenisierten zweibasischen Säuren tritt durch Halogenentziehung häufig keine Kondensation zwischen zwei Molekülen ein, sondern es entsteht eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül selbst; kocht man z. B. eine Lösung von Dibrombernsteinsäureester in Petroläther mit Silberstaub, so entsteht glatt Fumarsäureester[2]): $ROOC \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOR \longrightarrow ROOC \cdot CH : CH \cdot COOR$.

2. Kupfer als Kondensationsmittel.

Besser als Silber wirkt häufig bei Synthesen durch Halogenentziehung fein verteiltes Kupfer.

Darstellung von Kupferpulver [3]). *In eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung trägt man so lange Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz schwachblauen Schimmer zeigt. Unter lebhafter Wärmeentwicklung scheidet sich ein äußerst fein verteiltes, schweres, dunkelrotes Kupferpulver ab; die darüberstehende Zinksulfatlösung wird abgegossen und das Kupferpulver mit kaltem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen. Um Spuren von Zink zu entfernen, setzt man so lange stark verdünnte Salzsäure hinzu, als Wasserstoffentwicklung stattfindet. Schließlich wird das Präparat abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man bewahrt es als feuchte Paste in gut schließenden Gefäßen auf, da es sich leicht an der Luft unter spontaner Erwärmung oxydiert. Jedoch läßt sich dieses „molekulare" Kupfer nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther auch in trockenem Zustande verwenden*[4]).

Häufig erweist sich das im Handel vorkommende außerordentlich fein verteilte, reine Kupfer, die sog. ***Kupferbronze,*** *als ebenso brauchbar wie molekulares Kupfer und ist viel bequemer im Gebrauch als dieses. Vor der Benutzung muß man die technische Kupferbronze mit Ligroïn oder Äther waschen, um sie zu entfetten*[5]).

Monochlor-essigsäuremethylester und Brombenzol kondensieren sich beim längeren Erhitzen mit molekularem Kupfer auf 180—200° zu Phenyl-essigsäureester[6]):

$$C_6H_5 \cdot Br + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + 2\,Cu = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CuCl + CuBr.$$

Die Umsetzung aromatischer Halogenderivate mit Kupferbronze verläuft meistens äußerst glatt und ist mithin eine sehr bequeme Darstellungsmethode für symmetrische Diphenylderivate.

Darstellung von 2.-2.'-Dinitro-diphenyl[7]). 5 g o-Bromnitrobenzol werden im Reagenzrohr im Schwefelsäurebad auf 200° erwärmt und unter beständigem Rühren mit dem Thermometer 3 g Kupfer in kleinen Portionen langsam hinzugefügt. Das Kupfer verliert seinen Glanz und die Masse wird dickflüssig. Man erhitzt noch kurze Zeit auf 210—220° und laugt dann das Kuprobromid mit heißem Benzol mehrmals im Kolben aus. Nach Konzentration der filtrierten Lösung scheidet sich das Dinitrodiphenyl völlig rein in Kristallen aus; aus der Mutterlauge läßt sich besonders auf Zusatz von Ligroïn eine zweite, weniger reine Kristallisation gewinnen:

$$2\,C_6H_4(Br)(NO_2) + 2\,Cu + C_6H_4(Br)(NO_2) = (NO_2)C_6H_4{-}C_6H_4(NO_2) + 2\,CuBr$$

---

[1]) Hell und Rothberg, B. 22, 60 (1889). Vgl. auch Hell und Weinzweig, B. 28, 2445 (1895).

[2]) Gorodetzky u. Hell, B. 21, 1801 (1888). [3]) Gattermann, B. 23, 1219 (1890).

[4]) Ullmann u. Bielecki, B. 34, 2175 (1901). [5]) Ullmann, B. 29, 1878, Fußnote (1896).

[6]) Zincke, B. 2, 738 (1869). [7]) Ullmann und Bielecki, B. 34, 2176 (1901).

Zur **Darstellung größerer Mengen des Dinitro-diphenyls**[1]) geht man zweckmäßig vom o-Chlornitrobenzol aus: 30 g dieser Substanz werden mit 50 g trockenem Sand gemischt, in einem Rundkolben im Ölbade unter Rühren auf 200—210° erhitzt und langsam 30 g Kupferbronze eingetragen. Die Reaktionsmasse darf nicht über 250—260° heiß werden. Ist alles Kupfer eingetragen, so wird noch 1/2 Stunde auf 240—245° erhitzt und der Rückstand mit Alkohol oder Benzol extrahiert.

Diese Reaktion ist der allgemeinsten Anwendung fähig[2]), und zwar erweisen sich häufig aromatische Jodverbindungen als besonders zu derartigen Kondensationen geneigt. Z. B. läßt sich außerordentlich glatt (82 % Ausbeute) fast reines Diphenyl gewinnen, wenn man Jodbenzol mit möglichst feiner Kupferbronze auf ca. 230° erhitzt. Bei allen Benzolabkömmlingen, die über 220° sieden, kann man die Umsetzung durch kurzes Erhitzen der Komponenten in offenen Gefäßen vor sich gehen lassen; bei niedriger siedenden Substanzen, z. B. bei Jodbenzol, wird die Kondensation in Einschlußröhren ausgeführt.

3. Natrium als Kondensationsmittel.

Eine der wichtigsten Anwendungen als halogenentziehendes Mittel hat **Natrium** *bei der Wurtzschen Synthese*[3]) *von Kohlenwasserstoffen gefunden.* Die Reaktion verläuft z. B. nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2J + 2\,Na = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,NaJ.$$

Fittig[4]) übertrug diese Synthese auf aromatische Kohlenwasserstoffe:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5 \cdot Br + 2\,Na = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,NaBr.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot Br + CH_3 \cdot J + 2\,Na = C_6H_5 \cdot CH_3 + NaBr + NaJ$$ [5]).

Die Wurtz-Fittigsche Reaktion hat einen großen Anwendungskreis: man kann aus den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen rein fette, gemischt aromatisch-fette und rein aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar sowohl gesättigte wie ungesättigte. Fett-aromatische Kohlenwasserstoffe werden jedoch im allgemeinen besser nach der Synthese von Friedel und Crafts (S. 297) dargestellt, und in vielen Fällen ist die Anwendung von Kupferbronze (s. S. 338) der von Natrium vorzuziehen. So erhielt Ullmann[6]) bei Verwendung von p-Brombenzol und Natrium nach langwieriger Reinigung 5 % der theoretischen Menge Diphenyl, während aus Jodbenzol und Kupfer sofort der reine Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 82 % gewonnen wurde, wie oben erwähnt.

Die Darstellung von o-Isopropyltoluol aus o-Bromkumol und Methyljodid nach der Wurtz-Fittigschen Synthese beschrieb H. Sprinkmeyer[7]).

In Form von **Amalgam**[8]) wird Natrium bisweilen zur Synthese von Karbonsäureestern aus im Kern halogenisierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorameisensäureester angewandt. Der Vorgang verläuft z. B. nach folgendem Schema[9]):

$$C_6H_5 \cdot Br + Cl \cdot COOC_2H_5 + 2\,Na = C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + NaBr + NaCl.$$

---

[2]) Ullmann, A. 332, 38 (1904). [3]) Wurtz, A. 96, 364 (1855).
[4]) Fittig, A. 121, 363 (1862); 132, 201 (1864).
[5]) Tollens und Fittig, A. 131, 304 (1864); Fittig, Schaeffer und König, A. 149, 334 (1869). [6]) Ullmann, A. 332, 40 (1904). [7]) Sprinkmeyer, B. 34, 1950 (1901).
[8]) **Ausführliches über Natriumamalgam** s. S. 143. [9]) Wurtz, A. Suppl. 7, 124 (1870).

Über die Bildung von Olefinen aus Dihalogensubstitutionsprodukten des Methans[1]):

$$H_2CJ_2 + J_2CH_2 + 4\,Cu = CH_2:CH_2 + 2\,Cu_2J_2$$

und über die Entstehung von Acetylenkohlenwasserstoffen aus Trihalogensubstitutionsprodukten des Methans[2]):

$$HCCl_3 + Cl_3CH + 6\,Na = HC \vdots CH + 6\,NaCl$$

vgl. den Abschnitt über mehrfache Bindung.

Die Einwirkung von Kupfer auf Tetrachlorkohlenstoff führt zu Hexachloräthan[3]):

$$2\,CCl_4 + 2\,Cu = Cl_3C \cdot CCl_3 + Cu_2Cl_2.$$

Durch Halogenentziehung mittels Metallen kondensieren sich ferner Benzotrichlorid, Benzalchlorid und Benzylchlorid[4]). Hierzu dient am besten Kupferpulver, das durch Reduktion von porösem Kupferoxyd mittels Wasserstoff bei möglichst gelinder Hitze dargestellt wird.

Viertes Kapitel: Abspaltung von Stickstoff.

Diazomethan reagiert mit Alkoholen, Phenolen und Karbonsäuren in der Weise, daß unter Stickstoffentwicklung eine neue Kohlenstoff-Sauerstoffverknüpfung eintritt:

$$H \cdot COOH + CH_2\left\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \right. = H \cdot COOCH_3 + N_2$$

In ähnlicher Weise reagieren aliphatische und aromatische Aldehyde mit Diazomethan, indem ziemlich glatt und in guter Ausbeute das dem Aldehyd entsprechende Methylketon entsteht, also eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zustande kommt[5]):

$$R \cdot CHO + CH_2\left\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \right. = R \cdot CO \cdot CH_3 + N_2$$

So gelangt man vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methyl-hexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methyl-isobutylketon. Zwischenprodukte der Reaktion sind wahrscheinlich Furodiazole.

Darstellung und qualitative Bestimmung von Diazomethan. Zur Darstellung von Diazomethan[6]) geht man vom Methyl-Urethan (Methylkarbaminsäureäthylester) (I) aus, führt dieses mit gasförmiger salpetriger Säure in Nitrosomethylurethan (II) über und zersetzt den Nitrosokörper mittels methyl-alkoholischer Kalilösung in Kohlendioxyd, Alkohol und Diazomethan (IV). Zwischenprodukt bei dieser Zersetzung ist methylazosaures Alkali (III)[7]):

$$I\ CO\left\langle \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH \cdot CH_3 \end{matrix} \right. \rightarrow II\ CH_3 \cdot N\left\langle \begin{matrix} NO \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right. \rightarrow III\ CH_3 \cdot N = N \cdot OK \rightarrow IV\ CH_2\left\langle \begin{matrix} N \\ \ddot{N} \end{matrix} \right.$$

---

[1]) Butlerow, A. 120, 356 (1861).

[2]) Cazeneuve, C. r. 113, 1054 (1891); vgl. C. 1902, I, 278.

[3]) Radziszewski, B. 17, 834 (Fußnote) [1884].

[4]) Hanhart, B. 15, 898 (1882); Onufrowicz, B. 17, 833 (1884).

[5]) Schlotterbeck, B. 40, 479 (1907). — [6]) v. Pechmann, B. 28, 856 (1895); B. 31. 2640 (1898); — [7]) Hantzsch und Lehmann, B. 35, 897 (1902).

Die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe (vgl. 1. Bd. 182) werden unter Kühlung in das mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte reine Methylurethan eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Ein Raumteil des so erhaltenen rohen Nitrosourethans wird nun in einem mit absteigendem Kühler verbundenem Kölbchen zusammen mit etwa 30—50 ccm reinem Äther und 1,2 Raumteilen 25 %iger methylalkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbade erwärmt. Bald destilliert der gelb gefärbte Äther über. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Äther farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel etwa 50 % von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan. 1 ccm Nitrosoäther liefert 0,18—0,2 g Diazoverbindung. Der Gehalt der ätherischen Lösung an Diazomethan kann leicht durch Titration mit ätherischer Jodlösung oder aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs bestimmt werden[1]:

$$CH_2N_2\ (42) + J_2\ (252) = CH_2J_2\ (266) + N_2\ (28)$$

Beim Arbeiten mit Nitrosomethylurethan und mit Diazomethan ist wegen der toxischen Wirkung dieser Körper größte Vorsicht geboten (gutziehender Abzug!)

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens setzt man gewöhnlich zu der ätherischen Lösung des Aldehyds eine ätherische Lösung von Diazomethan und läßt die Mischung so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie farblos geworden ist.

Darstellung von Diazomethan und Acetophenon[2]. Zunächst wird 12 ccm Nitrosomethylurethan, ca. 480 ccm reiner Äther und 14,4 ccm 25 %ige methylalkoholische Kalilösung auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erwärmt und der Äther abdestilliert. Man unterbricht die Destillation, wenn Destillationsrückstand und der übergehende Äther farblos sind; das Destillat enthält in der Regel ca. 50 % der Theorie an Diazomethan[3]. Nun wird reiner, unter vermindertem Druck frisch destillierter Benzaldehyd (3,0 g) in reinem Äther gelöst, die Diazomethanlösung zugefügt und die Mischung sich selbst überlassen, bis sie farblos geworden ist; ev. kann nach einigen Tagen noch etwas (ca. 0,5 g) Aldehyd hinzugegeben werden. Ist die Entfärbung nach 5—10 Tagen eingetreten, so wird der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 15 mm Druck im Öl- oder Metallbade fraktioniert. Die zwischen 98° und 108° übergehende Fraktion ist Acetophenon. Ausbeute 3,8 g = 97 % der Theorie.

Fünftes Kapitel: Abspaltung von Metall.

1. Jod als Kondensationsmittel.

Zwei Moleküle Natriummalonester oder seiner Monoalkylderivate lassen sich durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verketten, wenn man auf sie Jod einwirken läßt:

$$2\ NaHC\begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} CH\begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix} + 2\ NaJ$$

Natriummalonsäureester. Äthan-Tetrakarbonsäure-Äthylester.

Darstellung von Aethantetrakarbonsäureester[4]. 2,3 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst, zur erkalteten Lösung 16 g Malonsäureester zugefügt und die klare Flüssigkeit mit absolutem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann werden 12,7 g Jod, in absolutem Äther gelöst, unter Umschütteln zufließen gelassen. Hierauf wird durch Wasser das Jodnatrium entzogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, dann geschieden, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Das hinter-

[1] v. Pechmann, B. 27, 1889 (1894). [2] Schlotterbeck, B. 40, 482 (1907).
[3] v. Pechmann, B. 28, 856 (1895); vgl. auch: B. 31, 2640 (1898).
[4] C. A. Bischoff und Rach, B. 17, 2781 (1884).

bleibende Öl erstarrt zu farblosen Prismen von reinem Äthantetrakarbonsäureester. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Diese Reaktion, die eine umgekehrte Wurtzsche Synthese vorstellt, führt allgemein zu Tetrakarbonsäuren, die unter Kohlendioxydabspaltung leicht in Dikarbonsäuren übergehen:

$$\begin{array}{l} X \cdot C \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} \\ \quad | \\ X \cdot C \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} X \cdot CH \cdot COOH \\ \quad | \\ X \cdot CH \cdot COOH \end{array} + 2\,CO_2$$

Analoge Synthesen lassen sich mit den Natriumverbindungen von β-Ketosäureestern ausführen, z. B. mit Natracetessigester.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung dieses Körpers Jod hinzu, so findet momentan eine reichliche Natriumjodidabscheidung statt, und es bildet sich Diacetbernsteinsäureester [1]) (vgl. R. Stoermer, 2. Bd. 67).

2. Ferrizyankalium als Kondensationsmittel.

Eine wichtige Kondensation, die sich unter Abspaltung von Kupfer vollzieht, ist die Bildung von o-Dinitro-diphenyl-acetylen, das wegen seiner nahen Beziehung zum Indigotin von Interesse ist, aus der Kupferverbindung des o-Nitrophenyl-acetylens durch Oxydation mittels Ferrizyankali [2]) (vgl. 2. Bd. 69).

Zweiter Abschnitt:

Kondensation unter Abspaltung anorganischer Verbindungen.

Erstes Kapitel: Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Über Kondensationen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen, liegt eine außerordentliche Fülle von Literaturangaben vor, von denen hier nur einige typische Beispiele Erwähnung finden können.

In einzelnen Fällen tritt Halogenwasserstoff bei Kondensationsprozessen freiwillig aus, meistens ist aber ein Zusatz chemischer Agenzien notwendig, die halogenwasserstoffabspaltend wirken. Die hierfür in Betracht kommenden Kondensationsmittel sind hauptsächlich **Alkalien, Metalle (Zink), Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chlorzink, Phosphoroxychlorid und Kupferchlorür.**

I. Kondensation unter freiwilliger Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Durch Umsetzung von Benzotrichlorid mit Phenol gelangt man zu den für die Farbstoffchemie wichtigen Triphenylmethankörpern nach folgendem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2\,C_6H_5 \cdot OH = Cl \cdot C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \cdot OH \\ - C_6H_4 \cdot OH \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} + 2\,HCl$$

---

[1]) Vgl. E. Fischer, Anleitg. z. Darst. org. Präp., (1905), S. 41.

[2]) A. Baeyer, B. 15, 51 (1882).

Dieses tertiäre Chlorid (I) zersetzt sich mit Wasser zu dem entsprechenden Karbinol (II), das dann unter freiwilliger Wasserabspaltung in den p-chinoïden Farbstoff Benzaurin (III) übergeht:

$$\text{I } Cl \cdot C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_5 \end{cases} \longrightarrow \text{II } OH \cdot C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_5 \end{cases} \longrightarrow \text{III } C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ =C_6H_4=O \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Darstellung von Benzaurin[1]. 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Phenol werden in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung unter stetem Umrühren erwärmt; wenn die Reaktion zu heftig zu werden beginnt, wird die Wärmezufuhr zeitweilig unterbrochen. Die Schmelze wird in heißes Wasser eingetragen, das Phenol durch einen Wasserdampfstrom abgeblasen, der Rückstand nach dem Erkalten gepulvert und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit erwärmt, die das Benzaurin aufnimmt und ein gelbes Harz ungelöst läßt. Zersetzt man nun die farblose Bisulfitlösung durch Kochen mit Salzsäure, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, so scheidet sich das Benzaurin in harten metallglänzenden Krusten ab.

Ähnlich reagiert Benzotrichlorid mit Resorzin[2], mit Kresolen, Naphtolen, Brenzkatechin, Hydrochinon, Orzin, Pyrogallol usw.[3]).

Über die analoge Reaktion von Benzotrichlorid mit aromatischen Aminen siehe weiter unten (unter Chlorzink S. 345).

Karbonylchlorid und Benzoylchlorid kondensieren sich unter freiwilliger Halogenwasserstoffabspaltung mit tertiären aromatischen Aminen. So entsteht z. B. aus Phosgen und Dimethylanilin nach folgender Gleichung Tetramethyl-p-diaminobenzophenon („Michlers Keton"):

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2\,HCl,$$

eine Reaktion, die auch bald nach ihrer Entdeckung durch Michler[4]) Eingang in die Technik fand.

Darstellung von Michlers Keton[5]. In eine abgewogene Menge von Dimethylanilin wird unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgengas eingeleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist. Dann wird die Masse mit Wasser ausgekocht; das ungelöst bleibende Keton wird schließlich durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge, endlich durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt.

Auf ähnliche Weise führt Kohlenstoffsulfochlorid zu den analogen Thioketonen.

Es sei hervorgehoben, daß nur tertiäre Amine diese Kernsynthesen ermöglichen; primäre und sekundäre Amine kondensieren sich, wie hier in Parenthese bemerkt sei, mit Kohlenstoffoxy- bez. -sulfochlorid zu substituierten Harnstoffen, indem das Halogen in diesen Fällen nicht in den Kern, sondern in die Amidgruppe eingreift:

$$CO\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + \begin{matrix} NH_2 \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + 2\,HCl$$

Diphenylharnstoff.

[1]) Döbner, B. 12, 1463 (1879); A. 217, 227 (1883).
[2]) Döbner, B. 13, 610 (1880); A. 217, 234 (1883).
[3]) Döbner, B. 13, 613 (1880).
[4]) Michler, B. 9, 400 u. 716 (1876).
[5]) Michler und Dupertuis, B. 9, 1899 (1876).

II. Kondensation unter Halogenwasserstoffabspaltung mittels Reagenzien.

1. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Alkalien.

a) Nach der **Reimerschen Aldehydsynthese** kondensieren sich Phenole in alkalischer Lösung beim Erwärmen mit Chloroform unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von Oxyaldehyden; z. B. entsteht das Natriumsalz des o-Oxybenzaldehyds (Salizylaldehyds) und gleichzeitig des p-Oxybenzaldehyds aus Phenol nach folgender summarischer Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot OH + CHCl_3 + 4\,NaOH = C_6H_4\langle^{ONa}_{CHO} + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Alles Nähere siehe im Kapitel: Die Aldehydgruppe.

b) Ganz analog der Reimerschen Aldehydsynthese setzen sich alkalische Lösungen von Phenolen mit Tetrachlorkohlenstoff unter Austritt von Halogenwasserstoff zu den Alkalisalzen von **Oxykarbonsäuren** um [1]).

$$C_6H_5 \cdot OH + CCl_4 + 5\,KOH = C_6H_4\langle^{OH}_{COOK} + 4\,KCl + 3\,H_2O.$$

Über diese Synthese vgl. das Kapitel: Die Karboxylgruppe.

c) Unterwirft man Toluole, die in der Seitenkette ein Halogenatom und im Kern saure Reste wie $-NO_2$, $-CN$ usw. tragen, der Kondensation durch Alkali oder Zyankali, so spaltet sich Halogenwasserstoff ab, und man gelangt zu Stilbenderivaten:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 2\,HCl.$$

Darstellung von p-Dinitrostilben [2]). Eine warme Lösung von p-Nitrobenzylchlorid in Alkohol wird in überschüssige wäßrige Kalilauge eingegossen, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt; dieser wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit etwas gewöhnlichem Alkohol ausgekocht, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die analoge Darstellung von o-Dinitrostilben [3]) verläuft nur mit einer Ausbeute bis zu 50% der Theorie. Es entstehen gleichzeitig zwei geometrisch Isomere.

2. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Metalle.
(Zinckesche Synthese.)

(Vgl. 2. Bd. 301.)

Läßt man auf ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Benzylchlorid Zinkstaub einwirken, so entsteht unter lebhafter Salzsäureentwicklung Diphenylmethan [4]):

$$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Ähnlich wie Zink wirkt Eisen und gelegentlich Kupfer oder Silber.

---

[1]) Reimer und Tiemann, B. 9, 1285 (1876); Hasse, B. 10, 2186 (1877).
[2]) Strakosch, B. 6, 328 (1873); Elbs und Bauer, J. pr. 34, 343 (1886).
[3]) Bischoff, B. 21, 2072 (1888).
[4]) Zincke, A. 161, 93 (1872); vgl. auch A. 159, 373 (1871).

Nach derselben Methode läßt sich auch z. B. Diphenylessigsäure synthetisch darstellen[1]):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\!\!>CH \cdot COOH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH \cdot COOH + HBr$$

Phtalsäurechlorid kondensiert sich mit Benzol und dessen Derivaten beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Anthrachinonen[2]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,HCl$$

Erhitzt man Benzoylchlorid mit dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge Naphtalin und läßt einen kleinen Zinkstreifen in das Gemisch eintauchen, so gelangt man zu Naphtylketonen[3]).

Im allgemeinen ist aber die Zinckesche Synthese durch diejenige von Friedel-Crafts (S. 297 ff.) fast ganz in den Hintergrund gedrängt worden.

3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Aluminiumchlorid.

(Synthese nach Friedel-Crafts.)

(Vgl. 2. Bd. S. 297 ff.)

4. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Chlorzink.

Aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin bildet sich in Gegenwart von Chlorzink beim Erwärmen Malachitgrün (das Chlorid des Tetramethyl-p-diaminotriphenylkarbinols):

$$C_6H_5 . CCl_3 + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot \overset{\diagup C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2}{C} : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot Cl + 2\,HCl$$

Darstellung von Malachitgrün[4]). Zwei Mol. Dimethylanilin werden mit der Hälfte ihres Gewichts Chlorzink vermischt und mit einem indifferenten Verteilungsmittel, wie Sand, innig vermengt. Das Gemisch wird sodann auf dem Wasserbade erwärmt, indem man unter stetigem Umrühren allmählich 1 Mol. Benzotrichlorid einträgt. Nach einigen Stunden bläst man darauf mit Wasserdampf aus der mit heißem Wasser aufgenommenen Reaktionsmasse die entstandenen Nebenprodukte ab und fällt schließlich aus der filtrierten wäßrigen Lösung den Farbstoff durch festes Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz. Hieraus kann man wiederum durch Lösen in Wasser und Fällen mit überschüssigem Alkali die Farbbase als rötlich kristallinischen Niederschlag gewinnen.

Denselben Farbstoff der Triphenylmethanreihe erhält man neben p-Dimethylaminobenzophenon beim Erwärmen von Benzoylchlorid (1 Teil) und Dimethylanilin (2 Teile) mit Chlorzink ($^1/_2$ Teil) auf dem Wasserbade[5]).

5. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Kupferchlorür.

(Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch.)

(Vgl. S. 300 und den Abschnitt über die Aldehydgruppe.)

Zweites Kapitel: Abspaltung anorganischer Salze.

1. Acetessigestersynthesen[6]).

Die Acetessigestersynthesen gehören zu den wichtigsten synthetischen Arbeitsmethoden der organischen Chemie. *Der ihnen zugrunde liegende Kondensationsvorgang beruht auf der Beweglichkeit der*

[1]) Symans und Zincke, A. 171, 123 (1874). [2]) Piccard, B. 7, 1785 (1874).
[3]) Kegel, A. 247, 180 (1888); vgl. auch Elbs und Steinicke, B. 19, 1965 (1886).
[4]) Döbner, A. 217, 250 (1883). [5]) E. Fischer u. O. Fischer, B. 12. 797 (1879).
[6]) Vgl. J. Wislicenus, A. 186, 161—228 (1877).

Wasserstoffatome in der „sauren Methylengruppe“ des Acetessigesters. Da diese CH_2-Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen (einer Keto- und einer Karboxylgruppe) steht, tritt Natrium leicht an die Stelle eines Wasserstoffatoms, und die Natriumverbindung reagiert dann mit den verschiedensten Halogenalkylen und ähnlichen Verbindungen, z. B. in folgender Weise:

$$\underset{\text{Natracetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot \underset{|\atop Na}{CH} \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Propyljodid}}{C_3H_7 \cdot J} = \underset{\text{Propylacetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot \underset{|\atop C_3H_7}{CH} \cdot COOC_2H_5} + NaJ$$

Nachdem auf diese Weise ein Wasserstoffatom des Acetessigesters durch Alkyl ersetzt ist, läßt sich nun auch das zweite Wasserstoffatom der sauren Methylengruppe durch Natrium ersetzen, und diese Natriumverbindung liefert wiederum, wie vorher, mit den mannigfachsten Halogenalkylen Kondensationsprodukte unter Halogennatriumabspaltung, z. B.:

$$\underset{\text{Propylacetessigester}}{CH_3 \cdot \underset{|\atop Na}{C}(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5} + CH_3 \cdot J = \underset{\text{Methylpropylacetessigester}}{CH_3 \cdot \underset{|\atop CH_3}{C}(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5} + NaJ$$ [1].

Man kann nicht nur die in den Acetessigester eingeführten Alkylgruppen beliebig variieren, sondern auch statt des Acetessigesters andere β-Ketosäureester, z. B. Benzoylessigester: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, verwenden. Ferner reagieren in der gleichen Weise wie die Halogenalkyle auch andere aliphatische und aromatische[2]) Halogenverbindungen, z. B. Säurechloride, halogensubstituierte Ketone usw.

Die derartig substituierten, durch diese Synthesen dargestellten Acetessigester spalten ebenso wie ihre Muttersubstanz und wie alle β-Ketosäuren von der Atomgruppierung: $-CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOH$ leicht CO_2 ab und gehen in Ketone über:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{R\quad R'}{C} \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH(RR') + CO_2$$ [4])

Außer dieser sog. „Ketonspaltung“ lassen sich der Acetessigester und seine Derivate unter anderen Bedingungen auch der „Säurespaltung“[2]) unterwerfen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{R\quad R'}{C} \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot COOH + \underset{R\quad R'}{CH} \cdot COOH$$ [4])

Zur **praktischen Ausführung** dieses ausgezeichneten Verfahrens, einfach oder zweifach substituierte Ketone oder Säuren zu synthetisieren, stellt man zunächst die Natriumverbindung des Acetessigesters her.

Man löst ein Atomgewicht Natrium in ca. 95%igem Alkohol und ver-

---

[1]) Jones, A. 226, 287 (1884). [2]) Borsche, B. 42, 601 (1909).
[3]) Vgl. z. B. J. Wislicenus, A. 190, 257—281 (1877).
[4]) Der klaren Übersichtlichkeit halber sind in dem Schema nicht die Ester bez. Salze, sondern die freien Säuren geschrieben; dadurch fallen alle die selbstverständlichen Nebenreaktionen: Verseifung des Esters, Salzbildung der entstehenden Säuren in der gewöhnlich alkalischen Lösung fort, und das Bild wird wesentlich einfacher.

setzt diese Lösung von Natriumäthylat nach dem Abkühlen mit einem Molekulargewicht Acetessigester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH$$

Zur Kondensation mit Halogenalkyl fügt man nun zu dieser alkoholischen Lösung des Natracetessigesters, der also nicht erst in fester Form isoliert zu werden braucht, allmählich und unter Umschütteln das Halogenalkyl — zweckmäßig im kleinen Überschuß — hinzu. Die Reaktion verläuft oft ziemlich heftig; sollte sie bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam zu Ende gehen, so erhitzt man kurze Zeit am Rückflußkühler. Der Prozeß ist zu Ende, wenn die zunächst stark alkalische Lösung neutral reagiert.

In den einfach alkylierten Acetessigester kann man auf die gleiche Weise auch ein zweites Natriumatom und darauf eine weitere beliebige Alkylgruppe usw. einführen.

Um aus dem Reaktionsgemisch den mono- oder di-substituierten Acetessigester zu gewinnen, wird zunächst der Alkohol abdestilliert, dann so viel Wasser hinzugefügt, daß die Salze sich eben lösen, und ausgeäthert.

Statt Natriumäthylat läßt sich auch festes Ätznatron[1]) oder gekörntes amalgamiertes Zink[2]) anwenden; früher wurde gewöhnlich metallisches Natrium benutzt.

Die Keton- und die Säurespaltung gehen stets gleichzeitig nebeneinander vor sich; jedoch tritt hauptsächlich die Säurespaltung ein, wenn man konzentrierte oder alkoholische Kalilauge oder Natriumalkoholat[3]) anwendet, dagegen die Ketonspaltung, wenn man verdünnte Kalilauge, Barytwasser oder verdünnte Mineralsäure gebraucht[4]). Um Ketone darzustellen, scheint Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Teil Säure und 2 Teile Wasser) am besten zum Ziele zu führen.

Darstellung von n-Oktylacetessigester (I) **und Bi-n-oktylacetessigester**[5]) (II):

I. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$

II. $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$.

Ein Atomgewicht Natrium wird in der 10—12 fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zu der Lösung je ein Molekulargewicht Acetessigester und n-Oktyljodid gefügt. Nach dreistündigem Erhitzen des sich zuerst spontan erwärmenden Gemisches auf dem Wasserbade ist die Lösung neutral geworden, und Wasserzusatz scheidet nun den Oktylacetessigester als Öl ab, das abgehoben, mit geglühter Pottasche getrocknet und dann mehrfach fraktioniert destilliert wird. Siedepunkt: 280—282° (unkorr.).

Die Darstellung des Dioktyl-acetessigesters aus dem so erhaltenen Monoprodukt vollzieht sich ohne Schwierigkeit auf analoge Weise[6]).

Wie Alkylgruppen lassen sich auch Acylgruppen und die Reste der verschiedensten Ketone in den Acetessigester usw. einführen; durch Ketonspaltung gelangt man dann zu Diketonen.

So erhält man z. B. aus Benzoylchlorid und Acetessigester Benzoylacetessigester[7]), und diese Substanz geht bei der Hydrolyse durch bloßes Kochen mit Wasser am Rückflußkühler[8]) in Benzoylaceton über:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

[1]) V. Meyer, A. 250, 123 (1888): Methylierung von Benzylzyanid.
[2]) O. Hofmann, A. 201, 76 (1880). [3]) Vgl. hierüber Dieckmann, B. 33, 2671 (1900).
[4]) Vgl. auch J. Wislicenus, A. 190, 257 (1877); A. 206, 308 (1880).
[5]) Guthzeit, A. 204, 2 (1880). [6]) Guthzeit, l. c., S. 9.
[7]) Claisen, A. 291, 65 (1896); vgl. auch E. Fischer und C. Bülow, B. 18, 2131 (1885). [8]) E. Fischer und C. Bülow, B. 18, 2132 (1885).

Ebenso ergibt der aus Chloraceton und Natracetessigester darstellbare Acetonyl-acetessigester beim Erhitzen mit Wasser auf ungefähr 160° im Einschlußrohr Acetonylaceton[1]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die **praktische Ausführung** dieser Prozesse ist der oben beschriebenen von Monoketonen (Methylketonen) im allgemeinen analog; nur muß man bei der Einführung der Acylgruppen in den Acetessigester wegen der leichten Zersetzlichkeit der Säurechloride den Natracetessigester als solchen isolieren. Dies geschieht in der Weise, daß man metallisches Natrium auf eine Lösung des Acetessigesters in trockenem Äther, Ligroïn oder Benzol einwirken läßt[2]).

Zwei Acylgruppen lassen sich in den Acetessigester nur in der Weise einführen, daß ein O-Acetat des Diacetessigesters entsteht[3]):

$$CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5.$$

Ferner ist die Darstellung von β-Ketosäureestern mit Hilfe der Acetessigestersynthesen möglich[4]).

Auch Di- und Poly-halogenalkyle reagieren mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters usw., z. B. in folgender Weise[5]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}HNa + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + Na\dot{C}H \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H - CH_2 \cdot CH_2 - \dot{C}H \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + 2\,NaBr.$$

Dieser α_1-α_2-Diacetyl-adipinsäureester bildet sich zu etwa 20%; das Hauptprodukt der Reaktion ist 1,1-Acetyl-trimethylenkarbonsäureester:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot COOC_2H_5. \\ \diagup\diagdown \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$$

Die Verkettung zweier Moleküle Natracetessigester durch Jod wurde bereits erwähnt (vgl. S. 342).

Über die wichtige und allgemein anwendbare Kondensation von Acetessigester mit Aldehyden siehe weiter unten (S. 358) und den Abschnitt über die Aldehydgruppe.

2. Malonestersynthesen.

(Vgl. unter Karboxylgruppe.)

Die Malonsäureester enthalten ebenfalls die Gruppe: $-CO-CH_2-CO-$, also eine „saure Methylengruppe“ und reagieren daher in ganz ähnlicher Weise wie der Acetessigester. (Vgl. weiteres unter Karboxylgruppe.)

3. Synthesen mittels Zyanverbindungen vgl. unter Zyangruppe.

4. Synthesen mittels Knallquecksilber vgl. unter Aldehydgruppe.

---

[1]) Paal, B. 18, 59 (1885). [2]) Vgl. z. B. J. Wislicenus, A. 242, 24 (1887).
[3]) Claisen und E. Haase, B. 33, 1244 (1900). [4]) Claisen, A. 291, 70 (1896).
[5]) W. H. Perkin (jun.) und Obrembsky, B. 19, 2045 (1886).

Drittes Kapitel: Abspaltung von Wasser.

I. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und anderen Verbindungen.

Synthetische Prozesse, die zu neuen Verknüpfungen von Kohlenstoffatomen führen und unter Abspaltung von Wasser verlaufen, bilden die weitaus am häufigsten angewendeten Kondensationsreaktionen.

Es sei hier eingeschaltet, daß Baeyer zuerst die Kondensation sauerstoffhaltiger Verbindungen, namentlich der Aldehyde, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen beschrieben hat. Dann wurden andere sauerstoffhaltige Verbindungen: Säuren (durch Merz), Alkohole (durch Victor Meyer, W. Hemilian u. a.) bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit in gleicher Richtung untersucht.

Aus der äußerst umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand können hier selbstverständlich nur einige wenige Beispiele gegeben werden, die entweder von großem theoretischen Interesse sind oder als wichtige Darstellungsmethoden Bedeutung besitzen.

1. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Aromatische oder kohlenstoffreichere aliphatische Alkohole kondensieren sich mit Benzolkohlenwasserstoffen, ferner mit Thiophen[1]) *oder Pyrrol*[2]) *unter Wasseraustritt bei Gegenwart bestimmter Kondensationsmittel.* Als solche dienen bei sekundären Alkoholen gewöhnlich **Phosphorpentoxyd** oder **Zinntetrachlorid,** bei primären meistens **konzentrierte Schwefelsäure.**

Das neu eintretende Alkyl tritt zu einer schon vorhandenen Seitenkette in die p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung.

So entsteht aus Benzylalkohol und Benzol unter der Wirkung von konzentrierter, mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute Diphenylmethan[3]):

$$C_6H_5 \cdot CH_2OH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Auf analoge Weise bildet sich Triphenylmethan, wenn man eine Lösung von Benzhydrol (Diphenylkarbinol) in Benzol mit Phosphorpentoxyd im Rohr vier Stunden lang auf 130—140° erhitzt[4]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH \cdot OH + C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH - C_6H_5 + H_2O.$$

Die Ausbeute beträgt ca. 50% des Hydrols an Triphenylmethan. Die Reaktion geht bei Anwendung substituierter Benzhydrole, z. B. mit den p-Aminoderivaten, noch glatter vor sich.

In neuerer Zeit wurde die Reaktion z. B. zur Darstellung von Diphenyl-p-tolylmethan aus Toluol und Benzhydrol wieder aufgegriffen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2O$$

---

1) L. E. Levi, B. 19, 1624 (1886). 2) Dennstedt, B. 23, 2562 (1890).
3) V. Meyer und Wurster, B. 6, 964 (1873).
4) Hemilian und Schrank, B. 7, 1203 (1874).

Darstellung von Diphenyl-p-tolylmethan[1]. 2 g Benzhydrol werden in warmem Toluol gelöst und nach Zugabe von 2 g Zinntetrachlorid eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wäscht man mit Wasser, hebt das Toluol ab und schüttelt es zur Entfernung der letzten Spuren $SnCl_4$ mit Sodalösung durch. Das wieder abgehobene und filtrierte Toluol hinterläßt beim Eindunsten in guter Ausbeute das Diphenyltolylmethan in kristallinischer Form.

Benzhydrol und seine Derivate, sowie verschiedene diarylierte sekundäre Karbinole kondensieren sich mit sauren Methylenverbindungen (z. B. mit β-Ketosäureestern, β-Diketonen usw.) nach folgendem Schema [2]):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CHOH + CH_2\!<\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH:CH\!<\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} + H_2O$$

2. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen.

Durch Wechselwirkung zwischen Alkoholen und Natriumalkoholaten verketten sich zwei niedrigere Alkohole unter Wasseraustritt zu einem höheren Alkohol:

$$C_mH_{2m+1} \cdot OH + C_nH_{2n+1} \cdot OH = C_{m+n}H_{2(m+n)+1} \cdot OH + H_2O \text{ [3]}$$

Z. B. bildet sich aus zwei Molekülen Propylalkohol β-Methyl-n-amylalkohol:

$$\begin{matrix}CH_3\\OH \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\OH \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + H_2O \text{ [4]}$$

Betreffs der Einzelheiten dieser ziemlich allgemein anwendbaren Reaktion verweise ich auf die Originalliteratur.

3. Wasserabspaltung zwischen höheren Alkoholen und Phenolen.

Bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (Erhitzen mit **Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Alkalibisulfat**[5]), **Magnesiumchlorid**[6]) u. a. *kondensieren sich höhere Alkohole mit Phenolen unter Wasseraustritt in der Weise, daß das Alkyl in den Benzolkern der Phenole in p-Stellung zu deren Hydroxylgruppe eintritt*[7]).

$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{C_4H_9 \cdot OH} + C_6H_5 \cdot OH = \underset{\text{p-Isobutylphenol}}{C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OH} + H_2O$$

Ebenso entsteht aus Benzylalkohol und Phenol: p-Oxydiphenylmethan.

4. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und aromatischen Aminen.

Benzhydrol (*und seine Derivate*) *kondensiert sich* ebenso wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (vgl. oben S. 349), so auch — und zwar noch viel leichter — *mit aromatischen Aminen*[8]). Man braucht z. B. Tetramethyl-diaminobenzhydrol (I) mit Anilin oder anderen Monaminen bei Anwesenheit von ver-

---

[1]) Bistrzycki und Gyr, B. 37, 659 (1904); vgl. auch E. und O. Fischer, A. 194, 263 (1878).

[2]) Fosse, C. r. 145, 1290; vgl. C. 1908, I, 643.

[3]) Guerbet, C. r. 135, 172; vgl. C. 1902, II, 567.

[4]) Guerbet, A. ch. [7], 27, 67; vgl. C. 1902, II, 887.

[5]) D.R.P. 23775 der Akt.-Ges. f. Anilinfabrik. in Berlin; vgl. B. 16, 2541 (1883).

[6]) Mazzara, G. 12, 505; vgl. B. 16, 792 (1883).

[7]) Liebmann, B. 15, 150 (1882); vgl. aber v. Dobrzycki, J. pr. [2], 36, 390 (1887).

[8]) O. Fischer und A. Fränkel, A. 241, 362 (1887).

dünnter Salzsäure nur auf dem Wasserbade zu erwärmen, um zum Tetramethyl-p-triamino-triphenylmethan (II)[1] zu gelangen:

$$\underset{\mathrm{I}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH} + C_6H_5\cdot NH_2 = \underset{\mathrm{II}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2} + H_2O$$

Nach beendigter Reaktion destilliert man das überschüssige Anilin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf ab, filtriert die ausgeschiedene Base ab und kristallisiert sie aus Benzol um.

An Stelle von Anilin lassen sich auch Mono- und Dimethylanilin, Benzylanilin, Methyl-diphenylamin, α-Naphtylamin, Dimethyl-naphtylamin usw. zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe verwenden.

II. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und anderen Verbindungen.

1. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Kohlenwasserstoffen.

Aliphatische oder aromatische Aldehyde und besser noch ihre Substitutionsprodukte (Chloral[2]), Nitrobenzaldehyde[3]) . . .) oder ihre Polymerisationsprodukte (Trioxymethylen, Paraldehyd[4]) . . .) *oder endlich ihre Acetale*[4]) *kondensieren sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten* nach folgendem Schema:

$$CH_3\cdot CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3\cdot CH\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

asym. Diphenyläthan

Als Lösungsmittel dient bei derartigen Synthesen gewöhnlich Eisessig, als **Kondensationsmittel** konzentrierte oder rauchende **Schwefelsäure.** Kohlenwasserstoff und Aldehyd werden in den berechneten Mengen angewendet, also 2 Mol. : 1 Mol. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Die Ausbeuten pflegen 60—90% der Theorie zu betragen.

Auch Naphtalin ist für die Synthese mit Aldehyden verwendbar. So erhält man durch Einwirkung von Formaldehyd auf Naphtalin Dinaphtylmethan, wenn man zu einer Lösung von 5 Teilen Naphtalin und 1 Teil Methylal in 20 Teilen Chloroform allmählich 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure zufügt[5]).

Wie Benzol und Naphtalin reagieren die verschiedensten Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Diphenyl, Thiophen usw., und auch die andere Reaktionskomponente läßt sich in der mannigfachsten Weise variieren; jedoch kondensieren sich im allgemeinen aliphatische Aldehyde leichter mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als aromatische Aldehyde.

Durch zehnstündiges Erhitzen von α-Pikolin (I) mit Paraldehyd (II) in zugeschmolzenen Röhren gelangte A. Ladenburg[6]) zum α-Allylpyridin (III), das er durch Reduktion in α-Propylpiperidin (IV)

[1]) D.R.P. 27032 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.; vgl. B. 17, 244 (1884). [2]) Baeyer, B. 5, 1098 (1872).
[3]) Baeyer u. s. Schüler, vgl. z. B. Tschacher, B. 21, 188 (1888).
[4]) Baeyer, B. 6, 220 (1873). [5]) Grabowski, B. 7, 1605 (1874).
[6]) Ladenburg, B. 19, 439 u. 2578 (1886); A. 247, 26 (1888); B. 22, 1403 (1889).

überführte, d. h. in das Schierlingalkaloïd Koniin, wodurch zum ersten Male die vollständige Synthese eines natürliches Alkaloïds durchgeführt war:

$$\text{(I) } C_5H_4N - CH_3 + (CH_3 \cdot CHO)_3 \text{ (II)} \rightarrow \text{(III) } C_5H_4N - CH{=}CH \cdot CH_3 \rightarrow \text{(IV) } C_5H_{10}NH - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Neuerdings hat L a d e n b u r g allerdings nachgewiesen, daß das synthetische Koniin ein Isomeres des natürlichen Koniins ist und erst durch Erhitzen auf etwa 300° in dieses übergeht[1]).

Auch mit Nitrokohlenwasserstoffen und mit Diazomethan[2]) *kondensieren sich Aldehyde unter Abspaltung von Wasser.*

So gelingt es, aromatische Aldehyde mit der Methylgruppe in substituierten Toluolen bei Anwesenheit von P i p e r i d i n als Kondensationsmittel in Reaktion zu bringen, wenn die Wasserstoffatome der Methylgruppe durch negative Substituenten im Benzolkern beweglich genug sind. Dies ist der Fall beim 2,4-Dinitrotoluol, das daher z. B. mit Benzaldehyd in folgender Weise unter Bildung von 2,4 - D i n i t r o s t i l b e n reagiert[3]).

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O.$$

Auch in *Nitroparaffinen mit der Gruppe* $NO_2 - CH_2 -$ sind die Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft der Nitrogruppe beweglich genug, um bei Gegenwart gewisser Kondensationsmittel mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt zu reagieren. Zur Darstellung von Phenylnitroäthylen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2$ mischt man Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, gibt auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink hinzu und erhitzt in Einschlußröhren ca. acht Stunden lang auf 160°[4]). Ebenso läßt sich aus Benzaldehyd und Nitroäthan P h e n y l - n i t r o p r o p y l e n

$$C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH_3$$

darstellen[5]).

Die gleiche Reaktion läßt sich mit Nitrobenzaldehyden ausführen. Man gelangt so zu Dinitrostyrolen (Nitrophenyl-nitroäthylenen):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$$ [6]).

Sehr leicht wirkt Nitromethan bei Gegenwart von alkoholischem Kali auf aromatische Aldehyde, z. B. Zimtaldehyd ein; hierbei scheinen allgemein zuerst Kaliumsalze von Additionsprodukten zu entstehen, die beim Ansäuern leicht in Styrolderivate übergehen[7]). Dagegen bleibt der Prozeß bei der Addition stehen, wenn man Nitromethan mit Fettaldehyden durch **Kaliumkarbonat** kondensieren will[8]):

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NO_2.$$

Es entstehen also auf diese Weise durch einen aldolartigen Prozeß N i t r o a l k o h o l e.

---

[1]) Ladenburg, B. 39, 2486 (1906). [2]) Vgl. auch oben S. 340.

[3]) Thiele und Escales, B. 34, 2842 (1901); vgl. auch D.R.P. 124681 der Farbw. vorm. F. Baeyer & Co.; C. 1901, I, 1029.

[4]) Priebs, A. 225, 321 (1884). [5]) Priebs, A. 225, 353 (1884).

[6]) Posner, B. 31, 656 (1898). [7]) Thiele, B. 32, 1293 (1899).

[8]) Henry, C. r. 120, 1265 u. 121, 210; vgl. C. 1895, II, 156 u. 525.

Auf die Kondensation von Indoxyl: $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$ und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren zu den sogenannten Indogeniden[1]) kann ich hier nicht näher eingehen; ebensowenig auf die analoge Kondensation von Kumaranon[2]): $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{O}\rangle CH$ und von Oxythionaphten: $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle CH$ mit Aldehyden zu den analog konstituierten Oxy- bz. Thio-indogeniden.

2. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen.

Noch leichter als mit aromatischen Kohlenwasserstoffen *kondensieren sich Aldehyde und ebenso Ketone mit Phenolen oder deren Estern.* Als Kondensationsmittel dienen hierbei **konzentrierte Schwefelsäure und Eisessig, Alkalibisulfat [3]), rauchende Salzsäure, Zinnchlorid usw.**

o-Nitrophenol kondensiert sich z. B. mit Formaldehyd zu Dinitro-dioxy-diphenylmethan, wenn man ersteres in konzentrierte Schwefelsäure einträgt und dann allmählich Formaldehyd hinzufügt:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + H \cdot CHO = CH_2\langle{}^{C_6H_3\langle{}^{NO_2}_{OH}}_{C_6H_3\langle{}^{NO_2}_{OH}} + H_2O$$

Darstellung von Dinitro-dioxy-diphenylmethan[4]). In 200 T. Schwefelsäure werden unter Eiskühlung 56 T. o-Nitrophenol (2 Mol.) und dann allmählich 15 T. Formaldehyd (40%ige wäßrige Lösung) eingetragen und die Masse nach längerem Digerieren in Wasser gegossen. Das überschüssige Nitrophenol wird mit Wasserdampf abgetrieben und das Diphenylmethanderivat abfiltriert, gewaschen und bei 100° getrocknet.

Ähnliche Kondensationen lassen sich mit o-Nitrophenetol, p-Nitrophenol, p-Nitrophenetol[5]), m-Nitrophenol und m-Nitrophenetol[6]) erzielen.

Mit vorzüglicher Ausbeute kondensiert sich ebenso Benzaldehyd mit Anisol und Kresol-methyläthern:

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\,C_6H_5 \cdot OCH_3 = C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{C_6H_4 \cdot OCH_3}_{C_6H_4 \cdot OCH_3} + H_2O$$

Darstellung von Dianisyl-phenylmethan[7]). Zu einer Mischung von 10 g Anisol (2 Mol.), 5 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 15 g Eisessig setzt man unter starker Kühlung allmählich ein abgekühltes Gemenge von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Eisessig, wobei die Temperatur möglichst bei 0° gehalten wird. Man läßt das Gemisch einige Stunden bei 0° stehen und gießt es dann auf Eis. Das Dianisyl-phenylmethan scheidet sich hierbei in kristallinischen Flocken ab, die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure umkristallisiert werden.

Auf gleiche Weise läßt sich Benzaldehyd mit p-Kresolmethyläther, p-Kresol und o-Kresol-methyläther kondensieren[7]), ferner mit Phenol und Thymol[8]) und mit Naphtolen.

[1]) Baeyer, B. 16, 2197 (1883); Noelting, C. 1903, I, 34; Forrer, B. 17, 975 (1884).
[2]) Friedländer und J. Neudörfer, B. 30, 1077 (1897); B. 32, 1867 (1899).
[3]) D.R.P. 23775 der Akt.-Ges. f. Anilinfabr. in Berlin; vgl. B. 16, 2541 (1883).
[4]) D.R.P. 72490 der Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning in Hoechst a. M.; vgl. Winther, Patente, 1908, II, S. 46.
[5]) D.R.P. 73946; Winther, 1908, II, S. 47. [6]) D.R.P. 73951; Winther, 1908, II, S. 47.
[7]) Feuerstein und Lipp, B. 35, 3253 (1902). [8]) Russanow, B. 22, 1943 (1889).

Auch die Ketone der Fettreihe kondensieren sich — in Gegenwart **rauchender Salzsäure** — *leicht mit Phenolen:*

$$\frac{R}{R}\!>\!CO + 2\,C_6H_5\cdot OH = \frac{R}{R}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4\cdot OH}{C_6H_4\cdot OH} + H_2O$$

So erhält man aus Aceton und Phenol Dimethyl-p-diphenol-methan[1]). Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 50° und 60°; je größer die Menge der zugesetzten Salzsäure und je geringer das Molekulargewicht des Ketons ist, desto rascher verläuft die Kondensation.

Ebenso kondensiert sich Diphenylenketon mit Phenol beim mehrstündigen Erhitzen mit **Zinnchlorid** auf 115—120°[2]):

$$\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!CO + 2\,C_6H_5\cdot OH = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4\cdot OH}{C_6H_4\cdot OH} + H_2O$$

Ebenfalls mit Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel vollzieht sich die Kondensation zwischen Anthrachinon und Phenol zu Phenolanthrachinon[3]):

$$C_6H_4\!<\!\frac{CO}{CO}\!>\!C_6H_4 + 2\,C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\!<\!\frac{CO}{C(C_6H_4\cdot OH)_2}\!>\!C_6H_4 + H_2O$$

3. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden untereinander.

Aldehyde können sich auf zweierlei Weise durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung miteinander verketten: Erstens durch die sogenannte Benzoinkondensation (vgl. 2. Bd. 272), *und zweitens durch die Aldolkondensation.* (Vgl. 2. Bd. 301.)

4. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Ketonen.

Da auch Ketone saure Methylgruppen enthalten, ermöglichen sie den gleichen Kondensationsprozeß wie Aldehyde (vgl. den vorigen Abschnitt), *und zwar reagieren sowohl Aldehyde mit Ketonen*[4]), *wie Ketone untereinander* (über den letzteren Fall siehe S. 356).

Das interessanteste und wichtigste Beispiel der hierher gehörenden Reaktionen ist die Indigosynthese nach Baeyer und Drewsen[5]) aus o-Nitrobenzaldehyd (I) und Aceton (II). Zwischenprodukt ist o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon (III), das sehr leicht in o-Nitrobenzyliden-aceton (o-Nitrozinnamenyl-methylketon) (IV) und dann ebenso glatt in Indigo (V) (und Essigsäure) übergeht. (Vgl. auch 2. Bd. 376.)

$$\text{(I)}\ C_6H_4\!<\!\frac{CHO}{NO_2} + \text{(II)}\ CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow \text{(III)}\ C_6H_4\!<\!\frac{CHOH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}{NO_2} \longrightarrow$$

$$\text{(IV)}\ C_6H_4\!<\!\frac{CH:CH\cdot CO\cdot CH_3}{NO_2} \longrightarrow \text{(V)}\ C_6H_4\!<\!\frac{CO}{NH}\!>\!C:C\!<\!\frac{CO}{NH}\!>\!C_6H_4 + CH_3\cdot COOH$$

---

[1]) Dianin, *Ж* 1891, [1], 488; vgl. B. 25, R. 334 (1892).

[2]) Gräbe und Aubin, A. 247, 285 (1888).

[3]) Scharwin und Kusnezof, B. 36, 2020 (1903); Scharwin, Naumof und Sandurin, B. 37, 3616 (1904). [4]) Claisen, B. 14, 2470 (1881).

[5]) A. Baeyer und Drewsen, B. 15, 2856 (1882).

Analog verläuft der Vorgang mit o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure[1]), sowie mit p-Nitrobenzaldehyd und Aceton[2]). Kondensationsmittel: **Natronlauge.**

Durch Sättigen eines Gemisches von Aceton und Benzaldehyd mit Salzsäuregas bildet sich Dibenzyliden-aceton[3]) (Dibenzalaceton):

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$$

Noch günstiger wirkt bei der Darstellung dieser Verbindung und ebenso des Monobenzylidenacetons (Benzalacetons): $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$, **Natronlauge** als Kondensationsmittel[4]).

Wie Benzaldehyd reagiert auch Salizylaldehyd mit Aceton und zwar entweder in der Weise, daß je ein Molekül Aldehyd und Keton unter Bildung von Methyl-o-zinnamylketon (Methyl-o-kumarketon) zusammen reagiert (I), oder in der Weise, daß zwei Moleküle Aldehyd sich mit einem Molekül Keton unter Bildung von Di-o-oxy-dibenzalaceton kondensieren (II):

$$\text{I } OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O\ ^{5)}$$

$$\text{II } 2\,OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4\,OH\ ^{6)} + 2\,H_2O$$

Für beide Reaktionen dient **Natronlauge** als Kondensationsmittel.

Über die Kondensationen von Aldehyden bei Gegenwart von tertiären Aminen nach der Methode von Knoevenagel vgl. den Abschnitt: Die Aldehydgruppe.

Neben diesen Prozessen, die also eine allgemeine Darstellungsmethode ungesättigter Ketone bedeuten, läuft eine dritte Reaktion, besonders bei Gegenwart starker Natronlauge und in alkoholischer Lösung, nebenher, nämlich die Kondensation je zweier Moleküle Keton mit je einem Molekül Aldehyd. So erhält man aus Acetophenon und Salizylaldehyd: 2-Oxybenzal-diacetophenon[7]):

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Die **Darstellung des Pseudo-jonons** (II) beruht auf der Kondensation von Zitral (I) mit Aceton bei Gegenwart von Barythydrat[8]):

$$\text{(I)} \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = H_2O +$$

$$\text{(II)} \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$$

Das Pseudojonon geht bekanntlich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in ein Gemisch hydroaromatischer isomerer Ketone: das α- und β-Jonon über, das in naher Beziehung zum Iron, dem riechenden Prinzip der Veilchenwurzel, steht und als „künstliches Veilchenöl" technisch dargestellt wird. Ähnlich vollzieht sich die Bildung des β-Jonons aus β-Zyklozitral und Aceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat[9]).

Auf die überaus zahlreichen Patente, die die Darstellung der verschiedenen Jononarten zum Gegenstande haben, kann hier nicht näher eingegangen werden[10]).

---

[1]) Baeyer u. Drewsen, B. 15, 2862 (1882). [2]) Baeyer u. Becker, B. 16, 1968 (1883).
[3]) Claisen und Claparède, B. 14, 350 (1881).
[4]) Claisen, B. 14, 2468 (1881); Claisen und Ponder, A. 223, 138 (1884).
[5]) Harries, B. 24, 3180 (1891). [6]) Fabinyi, D.R.P. 110521; C. 1900, II, 302.
[7]) Vgl. auch Cornelson und Kostanecki, B. 29, 240 (1896).
[8]) Tiemann und Krüger, B. 26, 2692 (1893) u. D.R.P. 73089; Tiemann, B. 31, 40 (1898). [9]) Tiemann, B. 33, 3722 (1900). [10]) Man vgl. Winther, Patente, I, 637 ff.

5. Wasserabspaltung zwischen Ketonen untereinander.

Ebenso wie Aldehyde untereinander Kondensationen eingehen (vgl. S. 354), *und wie Aldehyde sich mit Ketonen kondensieren* (vgl. S. 354), *so verketten sich auch Ketone durch die Wirkung kondensierender Agenzien unter Wasserabspaltung miteinander.*

Als typisches Beispiel sei das Verhalten des einfachsten Ketons, des Acetons, Kondensationsmitteln gegenüber geschildert.

Aceton läßt sich hauptsächlich fünf verschiedenen Kondensationsprozessen[1]) unterwerfen. Es geht nämlich über: entweder in Mesityloxyd (I), oder in Phoron (II), oder in Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) (III), oder in Isophoron (IV), oder endlich in Pinakolin[2]) (V):

$$\text{(I.)}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{c} CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot CH_3 \end{array} + H_2O$$

$$\text{(II.)}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + 2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{ccccc} CH & \cdot & CO & \cdot & CH \\ \| & & & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot CH_3 & & & & CH_3\cdot C\cdot CH_3 \end{array} + 2\,H_2O$$

```
            CH3                              CH3
             |                                |
             CO                               C
            /                               /   \\
        H3C     CH3                       CH     CH
(III)           |            ——→          ||     |         + 3 H2O
          CO    CO                        C      C
         /  \     \                      /  \  //  \
     CH3     CH3    CH3              CH3     CH     CH3

             CH3                              CH3
              |                                |
              CO                               C
             /  \                            //  \
          CH3    CH3                       CH     CH2
(IV)      |      |    CH3      ——→         |      |  CH3     + 2 H2O
          CO     CO <                      CO     C <
                      CH3                            CH3
             \  /                             \  /
              CH3                              CH2
```

$$\text{(V)}\quad CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\ \ \cdot CH_3 \\ \qquad | \ \rangle O \\ CH_3\cdot C\ \ \cdot CH_3 \end{array} + O.$$

Mesityloxyd und Phoron entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink, Schwefelsäure, Salzsäure usw. Am besten wendet man Salzsäure an, indem man Aceton unter guter Kühlung damit sättigt. Die zunächst entstandenen Salzsäure-additionsprodukte werden dann durch Alkalilauge zersetzt und Mesityloxyd und Phoron durch Destillation getrennt[3]).

Kondensiert man Aceton mit Kalk oder Natriumäthylat, so entsteht neben dem Mesityloxyd das Isophoron, ein mit dem

---

[1]) Über eine weitere Reihe von Kondensationsprodukten des Acetons vgl. z. B.: Knoevenagel und Schwartz, B. 39, 3441 (1906); Knoevenagel und Blach, B. 39, 3451 (1906); Knoevenagel und Beer, B. 39, 3457 (1906).

[2]) Über diese nicht unter Austritt von Wasser, sondern von Sauerstoff vor sich gehende Kondensation siehe oben (S. 335).

[3]) Baeyer, A. 140, 297 (1866); vgl. Claisen, A. 180, 1 (1875); Freer und Lachmann, Am. 19, 887 Anm. (1898).

Phoron isomeres zyklisches Keton [1]). Während aber Aceton bei Behandlung mit Natriumäthylat nur sehr langsam in Isophoron übergeht, erfolgt die *Kondensation bei Anwesenheit von Natriumamid* augenblicklich unter heftiger Ammoniakentwicklung.

Darstellung von Isophoron. Gewöhnliches Aceton (Sdp. 56—58°) wird mit Chlorkalzium getrocknet und in dasselbe dann unter Kühlung fein gepulvertes Natriumamid langsam eingetragen, und zwar auf 1 kg Aceton ca. 150 g Natriumamid. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis zersetzt und die abgehobene Ölschicht nach dem Auswaschen mit wenig Wasser mit Dampf destilliert. Hierbei geht zuerst das Aceton über, dann ein Öl, das gesondert aufgefangen, vom Wasser nach Zusatz von Kochsalz abgehoben, mit Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert destilliert wird. Siedepunkt des Isophorons 110° [2]).

Zur **Darstellung von Mesitylen** versetzt man 300 ccm Aceton allmählich mit einem abgekühlten Gemisch von 300 ccm Vitriolöl und 150 ccm Wasser, läßt 24 Stunden stehen und destilliert dann langsam [3]). Auch aus Phoron läßt sich Mesitylen gewinnen, wenn man es mit Schwefelsäure destilliert [4]). Dagegen entsteht aus Phoron durch Wasserentziehung mittels *Chlorzink* oder *Phosphorpentoxyd* ein dem Mesitylen isomerer Kohlenwasserstoff, nämlich *Pseudokumol* (1,2,4-Trimethylbenzol) [5]), ein Beispiel dafür, wieviel von der Wahl des Kondensationsmittels abhängt.

Ähnliche Kondensationen, wie im vorstehenden am Aceton beschrieben, gehen zahlreiche andere Ketone und auch Gemische von solchen mit Aceton ein.

Auch *Zyklohexanon* (I) *kondensiert sich* — in derselben Weise *wie Aceton zu Mesityloxyd* — durch Einwirkung methylalkoholischer Schwefelsäure. Man gelangt so zu einem Dodekahydro-triphenylen (II), das beim Leiten über erhitztes Kupfer in Triphenylen (III) übergeht, das nächsthöhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphtalin, Phenanthren [6]):

I ⟶ II ⟶ III

Zyklohexanon geht ferner auch *die der Phoron- und der Mesitylenbildung analogen Kondensationen ein* [7]).

In ähnlicher Weise kondensieren sich sodann manche Diketone zu Chinonderivaten. Diacetyl (I) geht z. B. durch Alkalien zuerst in Dimethylchinogen (II) und dann in *p-Xylochinon* (III) über [8]):

(I) ⟶ (II) ⟶ (III)

[1]) Kerp und F. Müller, A. 299, 211 (1898); vgl. Kerp, A. 290, 137 (1896).
[2]) Freund und Speyer, B. 35, 2322 (1902); vgl. D.R.P. 134982 der Farbwerke Höchst a. M. (C. 1902, II, 1164).
[3]) Küster und Stallberg, A. 278, 210 (1894).
[4]) Claisen, A. 180, 18 (1875).
[5]) Jacobsen, B. 10, 854 (1877).
[6]) Mannich, B. 40, 153 u. 159 (1907).
[7]) Wallach, B. 40, 70 (1907).
[8]) v. Pechmann, B. 21, 1418 (1888).

Ebenso verwandelt sich Acetylpropionyl in Durochinon (Tetramethylchinon)[1].

Auch Chinone können mit Ketonen Kondensationen eingehen. So bildet sich aus α-Aminoanthrachinon und Aceton in Gegenwart von Alkalien ein Pyridinring, indem sich zwei Moleküle Wasser abspalten und nicht bloß eine direkte Kohlenstoffverkettung, sondern auch eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung zustande kommt[2]):

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\text{—}NH_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = C_6H_4(CO)(C{=}CH\text{—}C(CH_3){=}N)C_6H_3 + 2\,H_2O.$$

Auch gehen die durch Kochen der α-Amino-anthrachinone mit Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylverbindungen beim Behandeln mit Alkalien unter Wasseraustritt in Pyridonderivate über[3]):

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\text{—}N(CH_3)\cdot CO\text{—}CH_3 \longrightarrow C_6H_4(CO)(C{=}CH\text{—}CO\text{—}N\cdot CH_3)C_6H_3 + H_2O.$$

Über diese „Peri-Ringschlüsse“ des Anthrachinons existiert eine umfangreiche Literatur, namentlich in zahllosen Patenten der verschiedenen Farbenfabriken[4]).

6. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Karbonsäuren (bez. deren Salzen oder Estern).

(Perkinsche und Claisensche Synthese.)

Sowohl aliphatische wie aromatische Aldehyde — besonders aber die letzteren — sind befähigt, mit sauren Methyl- oder Methylengruppen, die sich in ein- oder mehrbasischen fetten oder fettaromatischen Säuren bez. deren Natriumsalzen befinden, Kondensationen einzugehen. Als wasserabspaltendes Kondensationsmittel dient hierbei **Essigsäureanhydrid** oder besser das Anhydrid der betreffenden Säure, die mit dem Aldehyd kondensiert werden soll. Diese von W. H. Perkin[5]) entdeckte Reaktion gehört zu den wichtigsten synthetischen Methoden der organischen Chemie; sie dient — in ihrer Hauptanwendung — zur Darstellung ungesättigter Säuren, und da diese leicht Wasserstoff addieren, indirekt auch zur Darstellung gesättigter Säuren.

Wie bei der völlig analogen Kondensation zwischen Aldehyden untereinander, zwischen Aldehyden und Ketonen usw. (vgl. die vorhergehenden Ab-

[1]) Ebenda, S. 1420.
[2]) Frz. Patent 372676 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.; vgl. Ch. Z. 1907, Rep. 201; ebenda 1908, Rep. 403, Rep. 420; ebenda 1909, Rep. 67 usw.
[3]) D.R.P. 192201 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.; vgl. Ch. Z. 1907, Rep. 627.
[4]) Vgl. ferner F. Sachs, A. 365, 53 u. 135 (1909).
[5]) W. H. Perkin, Soc. 31, 389 (1877); vgl. B. 10, 299 (1877).

schnitte) ist auch hier der primäre Vorgang eine Addition: es entstehen zunächst β-Oxysäuren, die aber unter den Bedingungen der Reaktion äußerst leicht ihre Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der benachbarten (α-) Methylgruppe als Wasser abspalten und in ungesättigte Säuren übergehen.

Alles Nähere siehe unter Karboxylgruppe.

7. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und aromatischen Aminen.

Aldehyde kondensieren sich mit aromatischen Aminen in ganz analoger Weise wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (siehe oben, S. 351) *und mit Phenolen* (siehe oben S. 353). So bildet sich aus Benzaldehyd und Dimethylanilin Tetramethyl-diaminotriphenylmethan (= Leukomalachitgrün):

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\, C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH \begin{cases} C_6H_4\, N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\, N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$

Als Kondensationsmittel für diese wissenschaftlich und technisch wichtige Reaktion werden hauptsächlich **Chlorzink** [1] **oder Salzsäure** verwendet, seltener **Schwefelsäure, Alkalibisulfate** [2], entwässerte **Oxalsäure** [3], **Phosphoroxychlorid** [4] u. a.

Primäre Amine müssen in Form ihrer Salze, am besten ihrer Sulfate, angewendet werden, da andernfalls eine Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt:

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 \text{ (Benzylidenanilin)}$$

oder:

$$CH_3 \cdot CHO + 2\, C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + CH_3 \cdot CH \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} \text{(Äthylidendiphenyldiamin).}$$

Die Wasserstoffatome, die in p-Stellung zur Aminogruppe stehen, treten mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion; ist die p-Stellung besetzt, so reagiert der am o-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff.

Es dürfte auch bei diesen Kondensationen eine Addition der reagierenden Moleküle unter Aldolbildung (Benzhydrolbildung) voraufgehen. Denn es sind derartige Additionsprodukte zwischen Aldehyden und Aminen in großer Zahl bekannt; z. B. bildet sich aus Chloral und Dimethylanilin p-Dimethylamino-phenyl-trichlor-äthylalkohol [5]: $CCl_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Da Verbindungen dieser Körperklasse, besonders die Benzhydrole, in der Farbstoffchemie eine wichtige Rolle spielen, ist eine umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand vorhanden [6].

Darstellung der Leukobase des Bittermandelölgrüns (Malachitgrüns) [7]. 20 g Benzaldehyd, 50 g Dimethylanilin und 40 g festes Chlorzink werden in einer Porzellanschale

---

[1] O. Fischer, A. 206, 122 (1880).

[2] D.R.P. 23775 der Akt.-Ges. f. Anilinfabrik. in Berlin; B. 16, 2541 (1883). Vgl. auch Wallach und Wüsten, B. 16, 149 (1883).

[3] Anschütz, B. 17, 1078 (1884); A. Kaeswurm, B. 19, 744 (1886).

[4] Nencki, M. 9, 1148 (1888).

[5] Boeßneck, B. 18, 1516 (1885); Knöfler und Boeßneck, B. 20, 3193 (1887).

[6] Man vgl. z. B. D.R.P. 45806; 73147 (Winther, II, 22 u. 58).

[7] O. Fischer, A. 206, 122 (1880); vgl. E. Fischer, Darst. org. Präp. 1905, S. 71.

auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis der Geruch des Aldehyds nur noch schwach ist. Nach beendigter Reaktion wird das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen und die Chlorzinklösung von der zurückbleibenden, in der Kälte erstarrenden Leukobase abgegossen, die dann aus heißem absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute 90 % der Theorie.

Die **Darstellung von p-Diamino-triphenylmethan** aus Benzaldehyd, Anilin und Chlorzink verläuft analog; nur wendet man das Amin in Form seines schwefelsauren Salzes an[1]), wobei die Schwefelsäure als Kondensator wirkt. (S. 359.)

Diese Reaktion ist z. B. auch mit Nitro- und Halogenbenzaldehyden durchgeführt worden[2]). Ferner lassen sich Aldehydo-o-oxykarbonsäuren mit aromatischen Aminen zu beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren[3]).

In ähnlicher Weise wie Aldehyde kondensieren sich auch substituierte Benzophenone mit tertiären Basen unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten[4]); z. B. bildet sich aus Tetramethyl-diamino-benzophenon und Dimethylanilin Hexamethyl-rosanilin:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + HCl = \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N{:}C_6H_4\\ |\\ Cl\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O$$

8. Wasserabspaltung zwischen o-Aminobenzaldehyd und Aldehyden, Ketonen usw. *(Synthese von Chinolinderivaten nach Friedländer.)*

o-Aminobenzaldehyd[5]) *kondensiert sich mit Aldehyden, Ketonen und ähnlichen Verbindungen zu Chinolinabkömmlingen* nach folgendem Schema[6]):

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\cdot B\\ |\\ CO\cdot A\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH\\ C\cdot B\\ C\cdot A\\ N\end{matrix} + 2\,H_2O$$

A und B kann Wasserstoff, Kohlenwasserstoffrest oder Karboxyl sein; die Synthese zeichnet sich mithin durch einen recht großen Anwendungskreis aus. Auch bei dieser Reaktion läßt sich vermuten, daß zunächst eine Aldolkondensation, also ein Additionsprozeß, der Wasserabspaltung vorangeht.

Als Kondensationsmittel dient verdünnte Natronlauge.

Chinolinsynthese[6]) [7]). Versetzt man eine verdünnte wäßrige Lösung von o-Aminobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40—50° und verjagt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Acetaldehyd, so erhält man beim Übersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch nach Chinolin.

Bei Anwendung von Aldehyden der Form $-CH_2-CHO$ gelangt man zu β-Substitutionsprodukten, bei Anwendung von Ketonen der

---

[1]) O. Fischer, B. 15, 676 (1882).

[2]) Kaeswurm, B. 19, 742 (1886); vgl. auch die darüber zusammengestellte Patentliteratur: Winther, II, S. 92 ff.

[3]) D.R.P. 80950 der Chem. Fbk. auf Akt. vorm. E. Schering in Berlin; Winther, II, S. 98.

[4]) Man vgl. darüber: R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe 1906, S. 138 usw.

[5]) Friedländer, B. 15, 2572 (1882); Friedländer und Göhring, B. 17, 456 (1884).

[6]) Friedländer und Göhring, B. 16, 1833 (1883).

[7]) Friedländer, B. 15, 2574 (1882).

Form $CH_3—CO—C—$ zu α-Substitutionsprodukten des Chinolins; so vereinigen sich wässerige Lösungen von o-Aminobenzaldehyd und reinem Aceton auf Zusatz von wenig Natronlauge bereits in der Kälte zu α-Methylchinolin (Chinaldin).

9. Wasserabspaltung zwischen Acetessigester und Aldehydammoniaken. *(Hantzschsche Pyridinsynthese.)*

Verbindungen, die zwei CO-Gruppen in β-Stellung zueinander enthalten, also β-Diketone oder β-Ketosäureester, kondensieren sich mit Aldehyden und Ammoniak zu einem Dihydropyridinderivat, das dann durch gelinde Oxydation leicht in das entsprechende Pyridinderivat übergeht.

Z. B. liefert Acetessigester und Acetaldehydammoniak Dihydrokollidin-dikarbonsäureester (Trimethyl-dihydropyridin-dikarbonsäureester):

```
                  CH3                                    CH3
                   |                                      |
                  OCH                                     CH
C2H5OOC·CH2             H2C·COOC2H5      C2H5OOC·C      C·COOC2H5
         |               |            =           ||     ||          + 3H2O
   CH3·CO               OC·CH3              CH3·C      C·CH3
                  NH3                                   NH
```

Darstellung von Kollidin (1,3,5-Trimethylpyridin)[1]. 13 g frisch dargestelltes Aldehydammoniak werden in einem Becherglase mit 50 g Acetessigester übergossen; man erwärmt bis zum gelinden Sieden und fügt nach etwa fünf Minuten, wenn die Reaktion beendet ist, zu der noch heißen Flüssigkeit etwa das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure; das ausgeschiedene Öl erstarrt bald kristallinisch und wird dann abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser gewaschen, abgepreßt und aus möglichst wenig heißem Alkohol umkristallisiert.

Um den so erhaltenen Dihydro-kollidindikarbonsäureester (I) zum Kollidindikarbonsäureester (II) zu oxydieren, übergießt man die sorgfältig gepulverte Hydroverbindung mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in das durch Wasser gekühlte Gemisch gasförmige salpetrige Säure ein (aus $As_2O_3 + HNO_3$ [vgl. 1. Bd. 182]), bis eine klare Lösung entstanden ist und eine Probe der Flüssigkeit sich in verdünnter Salzsäure völlig auflöst. Dann wird der Alkohol verdampft, der ölige Rückstand mit überschüssiger verdünnter Sodalösung geschüttelt und schließlich mit Äther aufgenommen. Reinigung des Ätherrückstandes durch Destillation. Siedepunkt 305°.

Der so erhaltene Kollidindikarbonsäureester wird durch alkoholische Kalilösung beim gelinden Erwärmen verseift (III), und das Kaliumsalz geht beim Erhitzen mit Ätzkalk unter CO_2-Abspaltung in Kollidin (IV) über.

```
             CH3                                      CH3
             CH                                       C
           /    \                                   //  \
   C2H5OOC·C    C·COOC2H5                  C2H5OOC·C    C·COOC2H5
(I)        ||   ||          ———→      (II)         |    ||           ———→
     CH3·C      C·CH3                        CH3·C      C·CH3
           \   /                                   \\  /
             N                                       N
             H

                 CH3                                  CH3
                 C                                    C
               //  \                                //  \
         HOOC·C    C·COOH                        HC    CH
(III)         |    ||           ———→      (VI)    |    ||
        CH3·C      C·CH3                    CH3·C      C·CH3
              \\  /                               \\  /
                N                                   N
```

[1] Hantzsch, A. 215, 1 (1882); B. 18, 2579 (1885); vgl. E. Fischer, Anleit. zur Darst. org. Präp. (1905) S. 61.

Diese Synthese hat eine große allgemeine Bedeutung; sie ist mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden[1]) und andererseits mit verschiedenen β-Ketonsäuren und β-Diketonen[2]) möglich und gestattet daher die Darstellung zahlreicher Pyridinderivate. Die Ausbeute ist meistens sehr gut. Ein besonderes Kondensationsmittel anzuwenden erübrigt sich gewöhnlich.

10. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden oder Ketonen (und ähnlichen Verbindungen) und Methylketol.

Methylketol (α-Methylindol) *kondensiert sich leicht mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden, mit Ketonen, mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Diazokörpern*[1]). So entstehen aus Aldehyden und Methylketol Diketole:

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\ C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C \cdot CH_3 = C_6H_4\langle{}^{C}_{NH}\rangle C \cdot CH_3 - CH(C_6H_5) - CH_3 \cdot C\langle{}^{C}_{NH}\rangle C_6H_4 + H_2O$$

Mit den aromatischen Aldehyden verbindet sich das Methylketol beim bloßen Erwärmen auf 100°; bei den fetten Aldehyden wird die Reaktion durch eine kleine Menge Chlorzink eingeleitet.

Darstellung von Benzyliden-dimethylketol[3]). Ein Gemisch von 1 T. Benzaldehyd und 2 T. Methylketol wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach 30—40 Minuten ausgeschiedene Kristallmasse wird mit wenig Alkohol ausgekocht und der farblose Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Ebenso reagieren Skatol (Pr.-3-Methylindol) $C_8H_6N(CH_3)$ mit Benzaldehyd[4]) und andrerseits Brenztraubensäure, Säurechloride und -anhydride usw.[5]) mit Methylketol.

Alle diese Kondensationsprodukte gehen durch Oxydation in rote Farbstoffe über: die Rosindole, deren Leukoverbindungen sie vorstellen[6]).

Aber auch im molekularen Verhältnis 1 : 1 vermögen sich Aldehyde usw. mit Methylketol unter Austritt von Wasser zu kondensieren, nämlich dann, wenn man in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff[7]) *arbeitet:*

$$R \cdot CHO + (I)\ C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N}\rangle CH = (II)\ C_6H_4\langle{}^{C = CH \cdot R}_{N}\rangle CH + H_2O$$

Diese Bildung des „Monoketols“ (II) erklärt sich so, daß das Methylketol nicht in der Iminform, sondern als Indolenin (I) reagiert. Auch die Monoketole sind technisch wichtig, weil sie bei der Oxydation blaue Farbstoffe liefern.

Wie Aldehyde lassen sich auch aromatische Ketone (z. B. Benzophenon) *und die entsprechenden Hydrole* (z. B. Benzhydrol) *mit Indolen leicht zu Farbstoffen bez. deren Leukoverbindungen kondensieren.* Eine große Reihe von

---

[1]) Lachowicz, M. 18, 343 (1896). [2]) C. Beyer, B. 24, 1662 (1891).
[3]) E. Fischer, B. 19, 2988 (1886); A. 242, 372 (1887).
[4]) Wenzing, A. 239, 241 (1887).
[5]) Vgl. namentlich v. Walter und Clemen, J. pr. 61, 249 (1900).
[6]) E. Fischer und Wagner, B. 20, 815 (1887).
[7]) Freund und Lebach, B. 38, 2640 (1905); vgl. auch B. 36, 308 (1903); Freund, B. 37, 322 (1904); Renz und Loew, B. 36, 4326 (1903).

Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld [1]) liegen über diesen Gegenstand vor.

Beispiel. 2,1 kg p-Diaminobenzophenon (I) und 1,5 kg B_3-Pr_2-Dimethylindol (II)

(I) $NH_2 \cdot C_6H_4 — CO — C_6H_4 \cdot NH_2$ (II) [Strukturformel: CH_3, CH, $C — CH_3$, N, H]

werden in 20 kg Alkohol in der Wärme gelöst, 5 g konzentrierte Salzsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade ca. 3 Stunden bis nahe zum Sieden erwärmt. Der Alkohol wird dann zur Hälfte abdestilliert und die Flüssigkeit in mit Eis und Kochsalz versetztes Wasser eingerührt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 40—50° getrocknet [2]).

Auch Indolsulfosäuren vermögen sich mit Ketonen vom Typus des p-Diamino-benzophenons, bez. mit den zugehörigen Thioketonen und Auraminen, in glatter Weise zu Farbstoffen zu kondensieren [3]).

Auf die ähnlichen Kondensationen von Pyrrolen und Pyrrolkarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden kann hier nur verwiesen werden [4]).

III. Wasserabspaltung zwischen Karbonsäuren (oder deren Anhydriden) und anderen Verbindungen.

1. Intramolekulare Wasserabspaltung bei aromatischen Säuren.
(Synthese von Anthrachinonen.)

Benzoyl-o-benzoësäure (I) *geht unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel* (Phosphorpentoxyd, konzentrierter Schwefelsäure usw.) *in Anthrachinon* (II) über [5]):

(I) [Strukturformel: CO, COOH] ⟶ (II) [Strukturformel: CO, CO] $+ H_2O$

Da die gleiche Reaktion bei vielen Substitutionsprodukten [6]) und Homologen [7]) der Benzoyl-o-benzoësäure ebenfalls eintritt, ist die Synthese ziemlich allgemein anwendbar.

Darstellung von 1,2,4-Trichlor-anthrachinon [8]):

[Strukturformel: CO, CO, Cl, Cl, Cl]

g Trichlorbenzoyl-o-benzoësäure wird mit 5,6 ccm konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten auf 200° erwärmt; das neben etwas Sulfonsäure gebildete Trichloranthrachinon wird mit Natriumkarbonatlösung ausgekocht und durch Umkristallisieren aus Chloroform oder Alkohol gereinigt. Ausbeute 75 %.

---

[1]) D.R.P. 121837, 127245, 128660 usw.; vgl. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrik. 6, 235 (1904). [2]) D.R.P. 127245 (Beispiel 1).

[3]) D.R.P. 137117 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.; vgl. C. 1903, I, 109.

[4]) Vgl. z. B. Feist, B. 35, 1647 (1902).

[5]) Behr und van Dorp, B. 7, 16 u. 578; Liebermann, B. 7, 805 (1874).

[6]) Heller, B. 28, 312 (1895). [7]) Gresly, A. 234, 239 (1886).

[8]) Graebe und Rostowzew, B. 34, 2113 (1901).

γ-Phenyl-isokrotonsäure (β-Benzal-propionsäure) (I) erfährt bei der Destillation ebenfalls eine intramolekulare Wasserabspaltung und geht dabei in α-Naphtol (II) über[1]):

```
          H   CH                      H   H
     H/\ /\CH                    H/\ /\H
(I)  |  ||  |             =  (II) |  ||  |      + H2O
     H\/H /CH2                   H\/ \/H
          H   CO                      H   OH
              OH
```

Auf ähnliche Weise lassen sich substituierte α-Naphtole synthetisch darstellen.

Kondensationsmittel brauchen bei dieser Reaktion nicht angewendet zu werden; es genügt, die Phenylisokrotonsäure bez. deren Derivate rasch zu destillieren.

Aus dem mit verdünnter Natronlauge versetzten Destillat werden zunächst die Nebenprodukte der Reaktion ausgeäthert, dann durch Einleiten von Kohlendioxyd das Naphtol gefällt.

2. Wasserabspaltung zwischen Säuren und Phenolen.

Die Kondensation zwischen organischen Säuren und Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd[2]) *verläuft nur sehr träge und unvollkommen und hat wegen der glatt verlaufenden Friedel-Craftsschen Ketonsynthese (siehe oben S.* 297*) keine praktische Bedeutung mehr. Dieselbe Reaktion tritt dagegen zwischen Säuren und Phenolen viel leichter ein und führt dann zur Bildung von Oxyketonen.* Z. B. entsteht aus Resorzin und Essigsäure bei Gegenwart von Chlorzink Dioxy-acetophenon[3]):

$$CH_3 \cdot COOH + C_6H_4(OH)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2 + H_2O.$$

Besonderes Interesse hat die Bildung von Trioxytriphenylmethan aus Ameisensäure und Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid:

$$H \cdot COOH + 3\,C_6H_5 \cdot OH = HC \vdots (C_6H_4OH)_3 + 2\,H_2O.$$

Als Zwischenprodukt muß man einen Oxyaldehyd annehmen, der sich mit weiteren Molekülen Phenol unter Wasseraustritt (vgl. oben S. 353) kondensiert. Das Trioxy-triphenylmethan oxydiert sich beim Prozeß freiwillig zum Aurin (Pararosolsäure)[4]): $(C_6H_4 \cdot OH)_2 : C : C_6H_4 : O$.

Darstellung von Aurin[5]). 10 g Ameisensäure, 30 g Phenol und 40 g Chlorzink werden am Rückflußkühler drei Stunden auf eine 120° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Die Schmelze wird sodann in Wasser gegossen und durch Wasserdampfdestillation vom Phenol befreit. Der als festes grünes, metallisch glänzendes Harz hinterbleibende Farbstoff wird in Natronlauge gelöst und in die Lösung so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist; dann wird filtriert, das Filtrat gelinde erwärmt und der Farbstoff mit Salzsäure in roten Flocken ausgeschieden. Die abfiltrierte und ausgewaschene Verbindung kann nochmals in Natriumbisulfit gelöst und wie oben behandelt werden.

Diese Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig.

---

[1]) Fittig und Erdmann, A. 227, 242 (1885).
[2]) Kollarits und Merz, B. 5, 447 (1872); B, 6, 536 (1873).
[3]) Nencki und Sieber, B. 14, 677 u. 1566 (1881); J. pr. 23, 147 u. 537 (1881).
[4]) Nencki und W. Schmid, J. pr. 23, 549 (1881).
[5]) Nencki, J. pr. 25, 273 (1882).

3. Wasserabspaltung zwischen Säuren und Aminen.

Analog den Phenolen kondensieren sich auch tertiäre aromatische Amine unter Wasserabspaltung mit Säuren, und zwar entstehen dabei Aminoketone. Z. B. bildet sich beim Erhitzen von Benzoësäure, Dimethylanilin und Phosphorpentoxyd p-Dimethylamino-benzophenon [1]):

$$C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O$$

Während jedoch diese Reaktion infolge schlechter Ausbeute keine praktische Bedeutung besitzt, lassen sich o-Toluylsäure (o-Methylbenzoësäure) und ihre Homologen ganz glatt mit tertiären aromatischen Aminen zu Triphenylmethanfarbstoffen (Malachitgrünreihe) kondensieren [2]). Ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Chlorzink dient als Kondensationsmittel.

Darstellung von Tetramethyldiamino-diphenylkarbinol. 11 T. o-Toluylsäure werden mit 18 T. Phosphoroxychlorid angerührt, mit 70 T. Dimethylanilin versetzt und nach dem Abkühlen 20 T. trockenes Chlorzink langsam hinzugegeben. Man rührt, bis die Temperatur nicht mehr von selbst steigt, und erhitzt dann zwei Stunden auf dem Wasserbade. Hierauf nimmt man mit kochendem Wasser auf, bindet die freie Salzsäure durch Soda und destilliert das Dimethylanilin ab. Aus dem Rückstand zieht man den Farbstoff durch heißes Wasser aus und fällt ihn aus der etwas mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Kochsalz in Form gelber Kristallnadeln. — Der Prozeß wird durch folgende Gleichung illustriert:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C(OH)\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases} + H_2O$$

4. Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen von Oxybenzoësäuren.
(Synthese von Oxyanthrachinonen.)

Oxybenzoësäuren, die eine Hydroxylgruppe in Metastellung zum Karboxyl enthalten, kondensieren sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100—180° unter Wasserabspaltung zu Oxyanthrachinonen. Der Vorgang, der zu den am längsten bekannten Synthesen gehört, verläuft z. B. zwischen zwei Molekülen Gallussäure (Trioxybenzoësäure) (I) in folgender Weise, indem Rufigallol (s-Hexaoxy-anthrachinon) (II) entsteht [3]):

(I) [Strukturformel: zwei Moleküle Gallussäure, je mit CO·OH und drei OH] = (II) [Strukturformel: Hexaoxyanthrachinon mit zwei CO-Brücken und sechs OH] $+ 2\,H_2O$

Auch Benzoësäure selbst kondensiert sich mit Oxybenzoësäuren in derselben Weise; so erhält man z. B. Anthragallol (1.2.3.-Trioxyanthrachinon) durch achtstündiges Erwärmen von 1 Teil Gallussäure, 2 Teilen Benzoësäure und 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 70° und zuletzt auf 125° [4]).

Destilliert man Benzoësäure mit Phosphorpentoxyd, so bildet sich dagegen Anthrachinon nur in geringer Menge [5]):

$$C_6H_5 \diagup^{COOH} \quad {}_{COOH}\diagup C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O$$

---

1) O. Fischer, A. 206, 88 (1880).

2) D.R.P. 101426 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld; vgl. Winther, II, S. 112 u. Ch.-Ztg. 1900, 904.

3) Robiquet, A. 19, 204 (1836); H. Schiff, A. 163, 218 (1872); Löwe, Z. 1870. 128.

4) Seuberlich, B. 10, 39 (1877). 5) Behr und van Dorp, B. 7, 579 (1874).

5. Wasserabspaltung zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen usw.

(Synthese von Phtaleïnen und Oxyanthrachinonen.)

Phtalsäureanhydrid kondensiert sich mit Phenolen auf zwei verschiedene Arten:

$$\text{(I)}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\cdot OH\\C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\right.\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O$$

$$\text{(II)}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\cdot OH + H_2O$$

Der Prozeß I findet beim Erhitzen der reagierenden Stoffe ohne Kondensationsmittel oder bei niedriger Temperatur statt und führt zu Phenolphtaleïnen (Derivate der Triphenylkarbinol-o-karbonsäure); die Reaktion II dagegen tritt ein beim Erhitzen des Ausgangsmaterials mit Schwefelsäure auf Temperaturen über 140°.

Die Phtaleïnbildung wird oft durch gelinde Einwirkung wasserentziehender Kondensationsmittel, wie wasserfreie **Oxalsäure, Zinntetrachlorid, konzentrierte Schwefelsäure,** begünstigt. Die aus mehrwertigen Phenolen entstandenen Phtaleïne bilden gewöhnlich innere Anhydride, z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C<\left.\begin{matrix}C_6H_3\cdot OH\\ \\C_6H_3\cdot OH\end{matrix}\right\rangle O\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O = \text{Resorzin-phtaleïn.}$$

Wie Phtalsäureanhydrid reagieren auch viele seiner Substitutionsprodukte, ferner die Anhydride mancher zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleïnsäureanhydrid usw. An Stelle von ein- und mehrwertigen Phenolen lassen sich auch m-Aminophenole und tertiäre aromatische Amine anwenden.

Darstellung von Phenolphtaleïn[1]. Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g reiner konzentrierter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol und erwärmt 10—12 Stunden hindurch auf 115—120°. Die noch heiße Schmelze wird dann in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist; der Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure gefällt, einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Phtaleïn setzt sich ab und wird abgesaugt. Ausbeute 75 %.

Darstellung von Fluoreszeïn[2]. 10 g gepulvertes Phtalsäureanhydrid und 14 g käufliches Resorzin werden im Ölbade auf 195—200° erhitzt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln und die Masse fest geworden ist. Die Schmelze wird zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, filtriert, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Versetzt man nun die abgehobene ätherische Lösung mit Alkohol, so scheidet sich beim Abdampfen des Äthers das Fluoreszeïn in roten kristallinischen Krusten ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

α- und β-Oxyanthrachinon entstehen durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200°[3].

---

[1] A. Baeyer, A. 202, 68 (1880).
[2] A. Baeyer, A. 183, 3 (1876); vgl. E. Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp. 1905, S. 72.
[3] A. Baeyer und Caro, B. 7, 969 (1874); B. 8, 152 (1874).

In ähnlicher Weise wie mit Phenolen kondensiert sich Phtalsäureanhy-
drid mit einer großen Anzahl anderer Verbindungen unter Wasseraustritt.
Mit Säuren vereinigt es sich z. B. zu Derivaten des Phtalids von folgender Konstitution (I), die sich leicht in Abkömmlinge des α,γ-Diketohydrindens (II) umlagern [1]):

$$\text{(I)}\ C_6H_4\begin{cases} C=\!=\!=CH\cdot X \\ CO \end{cases}\!\!>O \longrightarrow \text{(II)}\ C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>CH\cdot X.$$

$$(X = COOH,\ C_6H_5\ \text{usw.}).$$

Mit Nitromethan bildet es zunächst ein Additionsprodukt (I), das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet und in Nitromethylenphtalid (II) übergeht [2]):

$$\text{(I)}\ C_6H_4\begin{cases} C(OH)\cdot CH_2\cdot NO_2 \\ CO \end{cases}\!\!>O \longrightarrow \text{(II)}\ C_6H_4\begin{cases} C:CH\cdot NO_2 \\ CO \end{cases}\!\!>O \quad + H_2O.$$

Auf zahlreiche ähnliche Kondensationsprozesse kann hier nicht näher eingegangen werden.

Viertes Kapitel: Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären aromatischen Aminen und Aldehyden.

(Chinolinsynthese von Döbner und v. Miller.)

Ungesättigte Aldehyde kondensieren sich mit primären aromatischen Aminen zu Chinolinderivaten. So entsteht aus Anilin und Krotonaldehyd Chinaldin (α-Methylchinolin):

$$C_6H_5NH_2 + OCH\cdot CH:CH\cdot CH_3 = C_9H_6N(CH_3) + H_2O + H_2.$$

Diese Synthese ist allgemeiner Anwendung fähig. Alle gesättigten Aldehyde, die Aldole bilden oder sich zu ungesättigten Aldehyden kondensieren können, also alle Aldehyde von der allgemeinen Formel $R\cdot CH_2\cdot CHO$ sind für die Synthese geeignet, die z. B. zwischen Anilin und dem Aldol des Acetaldehyds folgendermaßen verläuft:

$$C_6H_5NH_2 + OCH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3 = C_9H_6N(CH_3) + 2\,H_2O + H_2.$$

Ferner lassen sich auch Gemische zweier verschiedener Aldehyde der Synthese verwenden und auf der anderen Seite die meisten Substitutionsprodukte des Anilins und seiner Homologen, z. B. Aminophenole, Aminophenylketone, Aminobenzoësäuren usw.

[1]) Gabriel u. A. Neumann, B. 26, 952 (1893). [2]) S. Gabriel, B. 36, 570 (1903).
[3]) O. Doebner und W. v. Miller, B. 14, 2812 (1881); B. 15. 3075 (1882); B. 16, 34 (1883) usw.

Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff entweicht nicht als solcher, sondern wird entweder von Oxydationsmitteln zu Wasser gebunden, oder er wirkt auf einen Teil des Aldehyds oder auf andere Substanzen des Reaktionsgemisches reduzierend ein.

Zur praktischen Ausführung der Synthese trägt man den Aldehyd, z. B. Paraldehyd, ganz allmählich und unter Kühlung in ein Gemisch des betreffenden Amins mit dem doppelten Gewicht rauchender Salzsäure ein und führt nach dem Aufhören der freiwilligen Reaktion den Prozeß durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Zweckmäßig setzt man zur Zerstörung des freiwerdenden Wasserstoffs ein gelindes Oxydationsmittel, z. B. Nitrobenzol, hinzu.

Aus Anilin, Tiglinaldehyd und rauchender Salzsäure erhält man 40% vom Gewichte des Aldehydes an α-β-Dimethylchinolin [1]).

Analog bildet sich aus Anilin und Zimtaldehyd α-Phenylchinolin [2]).

An Stelle von Aldehyden kann man auch das Gemisch eines Aldehyds und eines Ketons mit primären Aminen kondensieren. Es bildet sich auch in diesem Fall zunächst Aldol und dann ein ungesättigtes Keton, das sich mit dem Amin wie ein ungesättigter Aldehyd kondensiert. So entsteht aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Aceton zunächst Krotonsäuremethylketon (I), und dieses kondensiert sich dann mit Anilin zu α-γ-Dimethylchinolin [3]):

$$CH_3\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow$$
$$\text{(I)}\ CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O.$$

[Formelbild: Anilin + $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$ $\longrightarrow$ (II) α-γ-Dimethylchinolin $+ H_2O + H_2$.]

2. Wasser- und Wasserstoffabspaltung zwischen primären aromatischen Aminen und Glyzerin. *(Skraupsche Chinolinsynthese [4]))*.

Die hier in Betracht kommenden Synthesen verlaufen nach folgendem Schema:

[Formelbild: substituiertes Anilin (X, X, X, X, NH_2) + $CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$ = substituiertes Chinolin $+ 3\,H_2O + H_2$]

Der Reaktionsmechanismus läßt sich folgendermaßen interpretieren:

$$\text{(I)}\ CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{konz.}} CH_2:CH\cdot CHO + 2\,H_2O$$

Akroleïn

[1]) Rohde, B. 20, 1912 (1887). [2]) Doebner u. v. Miller, B. 16, 1665 (1883).
[3]) C. Beyer, J. pr. 33, 393 (1886).
[4]) Skraup, M. 2, 139 (1881); vgl. Graebe, A. 201, 333 (1880): Darstellung von Alizarinblau.

(II) C_6H_6-NH_2 + CH_2=CH-CHO ⟶ Akroleïnanilin (Anil des Akroloïns) —(+O)⟶ Chinolin

Die Ausbeute wird durch Zusatz eines Oxydationsmittels — gewöhnlich Nitrobenzol oder besser Arsensäure[1]) — beträchtlich erhöht, indem der abgespaltene Wasserstoff fortoxydiert wird.

Die Methode ist der vielseitigsten Anwendung fähig; die Homologen des Anilins, substituierte Aniline, aromatische Diamine, die Aminoverbindungen des Naphtalins, des Anthrazens, des Fluorenons[2]), des Chinolins selbst usw. sind zu einer analogen Kondensation unter Ringschluß befähigt.

Zur **praktischen Ausführung des Verfahrens** mischt man das Amin mit dem Dreifachen der berechneten Menge Glyzerin, dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure und dem halben Gewicht Nitrobenzol, Nitrophenol, Arsensäure usw. und erwärmt das Gemisch in einem geräumigen Kolben vorsichtig bis zum Eintritte der gewöhnlich stürmisch verlaufenden Reaktion. Man erhält dann die Reaktionsmasse noch zwei bis drei Stunden im ruhigen Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und treibt das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die Chinolinbase wird schließlich durch überschüssige Natronlauge freigemacht und nach Methoden, die im einzelnen Fall verschieden sind, isoliert.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt β-Aminoanthrachinon, wenn man es der Skraupschen Chinolinsynthese unterwirft[3]). Die Reaktion bleibt nicht bei dem Pyridinring stehen, sondern ein zweites Molekül Glyzerin nimmt an dem Prozeß in der Weise teil, daß eine neue Ringbildung stattfindet und Benzanthron-chinolin (I) entsteht. Zu dem Stammkörper der neuen Körperklasse, zu dem Benzanthron (II), gelangt man, wenn man Anthranol oder Anthrachinon mit Glyzerin in schwefelsaurer Lösung kondensiert:

I CO N II CO

Darstellung von Chinolin[4]). 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin, 120 g Glyzerin und 100 g konzentrierte Schwefelsäure werden vorsichtig gemischt und am Rückflußkühler bis zur eben beginnenden Reaktion erhitzt. Wenn diese beendet ist, erhält man noch zwei Stunden im Sieden, verdünnt dann mit Wasser und bläst das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die mit Natronlauge übersättigte Lösung wird hierauf wieder mit Wasserdampf destilliert und Chinolin und Anilin übergetrieben. Letzteres wird in salzsaurer Lösung durch Zusatz von Natriumnitrit und Versieden des Diazobenzols zerstört. Dann wird die Flüssigkeit wiederum alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird mit Ätzkali getrocknet und destilliert. Siedepunkt 237°. Ausbeute ca. 10 g.

Kondensationen unter Wasser- und Wasserstoff-abspaltung haben u. a. auch R. Michael[5]) und A. Baeyer[6]) beschrieben.

[1]) Knueppel, B. 29, 703 (1896); vgl. Decker, J. pr. 63, 575 (1901).
[2]) Diels und Staehlin, B. 35, 3275 (1902).
[3]) Bally, B. 38, 194 (1905) und eine Reihe Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabrik.
[4]) Skraup, M. 2, 141 (1881); E. Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp. 1905, S. 60.
[5]) Michael, B. 18, 2021 (1885). [6]) A. Baeyer, B. 19, 2184 (1886).

Fünftes Kapitel: Abspaltung von Wasser und Stickstoff.

Die Diazoverbindung der α-Phenyl-o-aminozimtsäure (I) spaltet beim Schütteln mit Kupferpulver in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Wasser ab und kondensiert sich in glatter, nahezu quantitativer Reaktion zu β-Phenanthrenkarbonsäure (II), die bei der Destillation unter CO_2-Abspaltung in Phenanthren (III) übergeht[1]:

(I) [CH - ; C·COOH ; N:N ; OH] → (II) [·COOH] $+ N_2 + H_2O$ → (III) $+ CO_2$.

Die Synthese ist ziemlich allgemein anwendbar und hat aus dem Grunde großen Wert, weil sie erlaubt, ohne größere Mühe zu Phenanthrenderivaten von genau bestimmter Konstitution zu gelangen[2].

Ebenfalls unter Stickstoffentwicklung verläuft die Kondensation von Diazobenzolsulfat zu Diphenyl[3]: Löst man den Diazokörper in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt in der Kälte mit Kupferpulver, so tritt Stickstoffentwicklung ein, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei von Diphenyl:

$$2\,C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot SO_3H + 2\,Cu = C_6H_5\cdot C_6H_5 + 2\,N_2 + 2\,CuHSO_4.$$

Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

Sechstes Kapitel: Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff.

Tertiäre aromatische und fett-aromatische Amine kondensieren sich mit Phosgen beim Erhitzen unter Druck und bei Gegenwart von Chloraluminium unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure zu Rosanilinderivaten. So liefert Dimethylanilin mit Karbonylchlorid: Hexamethylpararosanilinchlorid[4]:

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = C\begin{cases}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4:N(CH_3)_2\cdot Cl\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{cases} + H_2O + HCl.$$

Auf die Zwischenprodukte dieser Reaktion kann hier nicht eingegangen werden.

Darstellung von Kristallviolett[5]. 40 T. Dimethylanilin, 10 T. Aluminiumchlorid und 6 T. Chlorkohlenoxyd werden 5—6 Stunden auf 20—30° erwärmt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Produkte durch Wasserdampfdestillation wird der Farbstoff ausgesalzen und aus Wasser umkristallisiert oder durch Überführung in sein gut kristallisierendes Sulfat oder Oxalat gereinigt.

[1]) Pschorr, B. 29, 496 (1896).

[2]) Vgl. z. B. Pschorr, Wolfes und Buckow, B. 33, 162 (1900); Pschorr, B. 33, 176 (1900); Pschorr und Jaeckel, B. 33, 1826 (1900); Pschorr und Buckow, B. 33, 1829 (1900); Pschorr, B. 39, 3106 (1906) usw.

[3]) Knoevenagel, B. 28, 2049 (1895).

[4]) Michler, B. 9, 400 u. 716 (1876); Michler und Dupertuis, B. 9, 1899 (1876); A. W. Hofmann, B. 18, 769 (1885); D.R.P. 26016 und 29943 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (vgl. Winther, Bd. II, S. 105 ff.).

[5]) D.R.P. 26016 (siehe oben).

Ähnliche Kondensationen, die unter Austritt von Wasser und Chlorwasserstoff verlaufen, lassen sich mit Chloralhydrat bewerkstelligen. Erhitzt man z. B. 20 T. Chloralhydrat, 50 T. Diäthylanilin und 10 T. Zinkchlorid auf dem Wasserbade, so bildet sich Dekaäthyl-pentamino-pentaphenyl-äthan[1]):

$$CCl_3 \cdot CHO + 5\,C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4\end{matrix} > C - C < \begin{matrix}H \\ C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2\end{matrix} + H_2O + 3\,HCl$$

Siebentes Kapitel: Abspaltung von Ammoniak oder Aminen usw.
(Synthese von Indolderivaten[2]).)

Die Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Ketokarbonsäuren lassen sich häufig unter Abspaltung von Ammoniak in Indolderivate überführen. So geht Aceton-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Chlorzink in α-Methylindol (Methylketol) über:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N = C(CH_3) \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_4 <\begin{matrix}CH \\ NH\end{matrix}> C \cdot CH_3 + NH_3.$$

Die Methode ist großer Verallgemeinerung fähig; so entsteht z. B. aus Propionaldehyd-phenylhydrazon: Skatol[3]) (β-Methylindol), analog aus dem Methylphenylhydrazon des Acetessigesters: N-α-Dimethylindol-β-karbonsäure[4]) usw.

Als Kondensationsmittel dient gewöhnlich Salzsäure oder Chlorzink.

Darstellung von Methylketol[5]). 30 g Phenylhydrazin werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Aceton (Siedepunkt 56—58°) versetzt und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis Fehlingsche Lösung durch eine Probe der Flüssigkeit nur noch schwach reduziert wird. Dann erhitzt man die Reaktionsmasse zur Vertreibung des Acetons eine halbe Stunde auf dem Wasserbade in einem geräumigen Kupfertiegel, setzt zum Rückstand 200 g käufliches trockenes Chlorzink und erhitzt unter Umrühren zuerst auf dem Wasserbade, dann einige Minuten in einem auf 180° erhitzten Ölbade, bis die Reaktion unter Färbung und Dampfentwicklung einsetzt. Die dunkle Schmelze wird mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und wenig Salzsäure zur Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbade behandelt und die Gesamtflüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, bald erstarrende Methylketol wird abfiltriert, nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren durch Betupfen mit Filtrierpapier vom Wasser befreit und dann destilliert. Ausbeute 20 g.

Dritter Abschnitt.

Kondensation unter Abspaltung kohlenstoffhaltiger Komplexe.

Erstes Kapitel: Abspaltung von Alkohol oder Alkoholat.

Läßt man 1 Teil o-Ameisensäureäthylester (I) und —4 Teile Dimethylanilin (II) unter Anwendung von etwa Teilen Chlorzink, das man allmählich zufügt, einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander einwirken, so

[1]) Boeßneck, B. 19, 367 (1886). [2]) E. Fischer, A. 236, 116 (1886).
[3]) E. Fischer, A. 236, 137 (1886). [4]) Degen, A. 236, 157 (1886).
[5]) E. Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 1905, S. 62.

entsteht unter Austritt dreier Moleküle Alkohol Hexamethylparaleukanilin[1]):

$$\text{(I) HC}\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + \text{(II) } 3\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 = \text{(III) HC}\begin{cases}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{cases} + 3\,C_2H_5\cdot OH$$

Die Reaktionsmasse wird zunächst durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung in kaltes Ammoniak eingetragen; die Base scheidet sich dann kristallisiert in fast theoretischer Ausbeute ab.

β-Ketonsäureester entstehen allgemein bei der Einwirkung von Estern beliebiger aliphatischer oder aromatischer Säuren auf Säureester, die eine der COOR-Gruppe benachbarte CH_3- oder CH_2-Gruppe enthalten. Als Kondensationsmittel dient hierbei **metallisches Natrium**[2]), **Natriumäthylat**[3]) oder **Natriumamid**[4]).

Die Gewinnung des Acetessigesters entspricht z. B. folgender summarischer Gleichung:

$$CH_3\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot COOC_2H_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5\cdot OH$$

[In Wirklichkeit addiert der Säureester wohl zunächst ein Molekül Natriumäthylat usw.[5]).]

In ganz ähnlicher Weise verläuft die allgemein anwendbare Synthese bei Estern von analoger Konstitution, z. B. entsteht aus Benzoësäureester und Essigester der Benzoylessigester[6]).

$$C_6H_5\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot COOC_2H_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5\cdot OH$$

Wird als die eine Reaktionskomponente Ameisensäureester angewendet, so entstehen Ester von Aldehydsäuren; z. B. läßt sich so Formylessigester, der sich aber bei gewöhnlicher Temperatur zu Trimesinsäureester kondensiert, darstellen[7]).

$$H\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot COOC_2H_5 = HCO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + C_2H_5\cdot OH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_3\cdot(COOC_2H_5)_3$$

Auch Ester zweibasischer Säuren lassen sich zu der Reaktion benutzen, so daß man zu Ketodikarbonsäureestern gelangt, z. B. zu Oxalessigester[8]), der bei der „Ketonspaltung" Brenztraubensäure liefert:

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{array} + CH_3\cdot COOC_2H_5 = \begin{array}{l}CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{array} + C_2H_5\cdot OH$$

Läßt man an Stelle des einen Moleküls Säureester ein Keton reagieren, das eine CH_3- oder CH_2-Gruppe benachbart der Ketogruppe enthält, so gelangt man zu Polyketonen[9]) bez. zu Ketonaldehyden; z. B. bildet sich aus Essigester und Aceton bei Gegenwart von Natriumamid Acetylaceton[10]):

$$CH_3\cdot COOC_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot OH$$

[1]) O. Fischer und G. Koerner, B. 17, 98 (1884).
[2]) W. Wislicenus, B. 19, 3225 (1886); Claisen, B. 20, 654 (1887).
[3]) J. Wislicenus, A. 186, 214 (1877). [4]) Freund u. Speyer, B. 35, 2321 (1902).
[5]) Claisen, A. 297, 92 (1897); B. 38, 709 (1905); vgl. aber Michael, B. 33, 373 (1900); E. v. Meyer, J. pr. 65, 528 (1902.) [6]) Claisen u. Lowman, B. 20, 651 (1887).
[7]) W. Wislicenus, B. 20, 2933 (1887); B. 28, 767 (1895).
[8]) W. Wislicenus, A. 246, 312 (1888). [9]) Claisen, B. 20, 655 (1887).
[10]) Claisen und Feyerabend, B. 38, 695 (1905).

In dem speziellen Fall, daß der reagierende Ester Ameisensäureester ist, entstehen naturgemäß β-Ketoaldehyde von der allgemeinen Form: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$; so erhält man aus Äthylformiat und Acetophenon: Benzoylacetaldehyd[1]):

$$H \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = HCO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot OH$$

und durch Kuppelung von Aceton mit Ameisensäureäthylester: Acetylacetaldehyd[2]) oder Formylaceton), der sich unter Zusammentritt dreier Moleküle leicht zum symmetrischen Triacetylbenzol kondensiert[3]):

$$H \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = HCO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH$$

$$\downarrow$$

$$CO \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot CO \quad CO \cdot CH_3$$

Wendet man Ester zweibasischer Säuren und Ketone an, so entstehen Tetraketone. So bildet sich aus Oxalsäureester und Aceton das sogenannte Oxalyldiaceton[4]):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,C_2H_5 \cdot OH$$

Tritt nur eine Karboxäthylgruppe des Oxalessigesters in Reaktion, so entstehen Diketokarbonsäureester, z. B. läßt sich Benzoyl-brenztraubensäureester aus Oxalsäureester und Acetophenon gewinnen[5]):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH$$

Darstellung von Phenylacetyl-acetophenon[6]). Zu einer gut gekühlten Mischung von 250 g trockenem Phenylessigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Äther gibt man 23 g Natriumdraht[7]) und läßt darauf die Mischung unter Eiskühlung bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen. Schließlich erhitzt man so lange am Rückflußkühler, bis alles Natrium gelöst ist, kühlt ab, fügt etwas Essigsäure hinzu, schüttelt mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung gut durch und läßt einige Zeit stehen. Das kristallisierte Kupferdiketon wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Diketon ausgeäthert, das aus Äther oder verdünntem Alkohol kristallisiert erhalten wird. Ausbeute 50 % des angewandten Acetophenons.

Darstellung des Benzoylacetaldehyds[8]). Zu je 35 g trockenem, in 100 g absolutem Äther suspendierten Natriumalkoholat wird unter sorgfältiger Kühlung langsam ein Gemisch von 60 g Acetophenon und 40 g Ameisensäureester hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz des 1,3-Ketoaldehydes in einer Ausbeute von ca. 90 % des angewandten Acetophenons aus. Zur Lösung des Natriumsalzes in wenig Wasser wird konzentrierte

[1]) Claisen und Meyerowitz, B. 22, 3273 (1889); vgl. auch Claisen, B. 20, 655 u. 2192 (1887) usw.; C. Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3891 (1901).

[2]) Claisen und Meyerowitz, B. 22, 3274 (1889).

[3]) Claisen und Stylos, B. 21, 1145 (1898).

[4]) Claisen und Stylos, B. 21, 1142 (1888).

[5]) C. Beyer und Claisen, B. 20, 2178 (1887); Brömme und Claisen, B. 21, 1131 (1888).

[6]) D.R.P. 40747, 4. Zusatz (B. 23, R. 40 [1890]); C. Bülow und Grotowsky, B. 34, 1483 (1901).

[7]) Neuerdings empfiehlt Claisen für die Darstellung von 1,3-Diketonen Natriumamid als Kondensationsmittel: B. 38, 693 u. 709 (1905).

[8]) C. Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3891 (1901).

Kupferacetatlösung gesetzt und das ausfallende Kupfersalz abfiltriert. Dieses wird dann mi wenig Wasser in einen Scheidetrichter gefüllt, mit Äther überschichtet und unter Um schütteln durch langsamen Zusatz verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Äther hinterläß den Ketoaldehyd als Öl. Ausbeute 30—35 g Ketoaldehyd aus 60 g Acetophenon.

Darstellung von Acetessigester[1]. Ca. 50 g gut pulverisiertes Natriumamid wir in 250 g gut gekühlten, käuflichen, nicht besonders gereinigten Essigester eingetragen Unter heftiger Ammoniakentwicklung und Festwerden der Masse bildet sich Natracetessig ester. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis versetzt, mit verdünnter Essigsäure schwac angesäuert, Kochsalz hinzugefügt, die Esterschicht abgehoben und nach dem Trocknen in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 14 g Acetessigester; zurückgewonnen 130 g Essigester.

Zweites Kapitel: Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser usw.) aus Karbonsäuren.

1. Synthese von Ketonen.

Zwei Moleküle gleicher oder verschiedener einbasischer Säuren könne sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zu Ketonen kondensieren

$$\begin{array}{l} R \cdot CO\,OH \\ R' \cdot COO\,H \end{array} = R \cdot CO \cdot R' + CO_2 + H_2O.$$

Bei manchen hochmolekularen Säuren tritt dieser Prozeß beim bloße Destillieren ein, in anderen Fällen ist ein Zusatz von Phosphorpentoxyd not wendig.

Am glattesten aber verläuft die Reaktion, wenn man die Kalzium- oder Baryumsalze der betreffenden Säuren trocken destilliert.

Weiteres siehe unter Aldehyd- und Ketongruppe.

2. Indigosynthese aus o-Nitrophenylpropiolsäure.

o-Nitrophenylpropiolsäure (I) liefert beim Erwärmen ihrer alkalische Lösung mit gelinden Reduktionsmitteln, z. B. mit Traubenzucker, unter Kohlendioxydabspaltung Indigo (II)[2]:

$$\text{(I) } 2\,C_6H_4\langle{}^{C\equiv C\cdot COOH}_{NO_2} \longrightarrow \text{(II) } C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2\,CO_2$$

Ausbeute ca. 60 % der Theorie.

3. Elektrosynthesen.

Unterwirft man eine konzentrierte wässerige Lösung von essigsaurem Kalium an Platinelektroden in gesonderten Zellen der Elektrolyse, so entsteht neben anderen Produkten Äthan[3]:

$$\begin{array}{l} \overbrace{CH_3 \cdot COO}^{-} \,\vdots\, \overset{+}{Na} \\ CH_3 \cdot COO \,\vdots\, Na \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,Na$$

[1]) M. Freund und Speyer, B. 35, 2321 (1902). Über die Darstellung des Acetessigesters mittels metallischen Natriums vgl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers und J. Wislicenus, A. 186, 214 (1877).

[2]) A. Baeyer, B. 13, 2260 (1880).

[3]) Th. Kempf und H. Kolbe, J. pr. 4, 46 (1871); H. Kolbe, A. 69, 279 (1849).

Ebenso bildet sich Isooktan (Diisobutyl) aus isovaleriansaurem Kalium [1], Dekan (Diamyl) aus kapronsaurem Kalium [2]) usw.

Man kann bei diesen elektrolytischen Zersetzungen fettsaurer Alkalisalzösungen annehmen, daß das positive Metall an die Kathode [3]) wandert und an lie Anode der an sich unbeständige Rest: $R \cdot COO'$, der unter Kohlendioxydıbspaltung paarweise zusammentritt:

$$R \cdot COO' + R \cdot COO' = R \cdot R + 2\,CO_2.$$

Zum Teil verläuft die Kondensation der Säure-ionen auch in anderer Richtung, die zur Bildung von Säureestern führt:

$$R \cdot COO' + R \cdot COO' = R \cdot COOR + CO_2.$$

Schließlich spielt sich — besonders in verdünnteren Lösungen — ın der Anode auch noch folgender Prozeß [4]) ab:

$$2\,R \cdot COO' + H_2O = 2\,R \cdot COOH + O.$$

Um diese letztere Reaktion und die üblen sekundären Prozesse des aszierenden Sauerstoffs möglichst einzuschränken, wendet man erstens konzentrierte Lösungen und zweitens eine möglichst große Stromdichte an. Bei der praktischen Ausführung derartiger elektrolytischer Synthesen ist ferner für gute Kühlung Sorge zu tragen.

Unterwirft man die Salze von Dikarbonsäure-monoestern der Elektrolyse, o wird nur ein Karboxyl als Kohlendioxyd abgespalten, und der verbleibende Rest tritt nach Art der Kolbeschen Äthanbildung mit einem zweiten zu einem Dikarbonsäure-diester zusammen [5]). So gelangt man z. B. vom Kaliumsalz des Malonsäure-monoäthylesters zum Diäthylester der Bernsteinsäure:

$$\overbrace{C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 \,\vdots\, COO}^{\text{Anion}} \;\vdots\; \overset{\text{Kation}}{K} \rightarrow C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 - CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 + 2\,K + 2\,CO_2.$$

Ebenso bildet sich aus dem Kaliumsalz des Methylmalonsäure-monoäthylesters: symmetrischer Dimethylbernsteinsäure-diäthylester:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{C_2H_5OOC \cdot \overset{|}{CH}} \cdot \,\vdots\, COO\;K \longrightarrow C_2H_5OOC \cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 + 2\,K + 2\,CO_2.$$

Die Diäthylester zweibasischer Säuren fungieren bei der Elektrolyse nun als Säure, wenn Methylengruppen mit ausgesprochen saurem Charakter vorhanden sind. Besonders der Natriummalonsäure-dialkylester verhält sich ganz ähnlich wie die Kaliumsalze der Monoester von Dikarbonsäuren, indem bei der Elektrolyse die Anionen unter Bildung von Äthantetrakarbonsäureester [6]) zusammentreten [7]).

[1]) H. Kolbe, A. 69, 259 (1849).

[2]) Brazier und Goßleth, A. 75, 265 (1850).

[3]) Hier mit dem Wasser Wasserstoff und Kalilauge bildend.

[4]) Über die Annahme einer intermediären Anhydrid- oder einer Säuresuperoxydbildung vgl. W. Löb, Z. El. Ch. 3, 43 (1896) und C. Schall, ebenda 3, 83 (1896). — Umfassende Versuche über den Gegenstand hat namentlich J. Petersen in neuerer Zeit veröffentlicht, vgl. Z. f. physik. Chem. 33, 99, 295, 698 (1900).

[5]) A. C. Brown und Walker, A. 261, 107 (1891); 274, 41 (1893); vgl. auch Bouveault, Bl. 29, 1038 u. 1043 (1903).

[6]) Siehe darüber auch oben S. 341.

[7]) Mulliken, Am. Soc. 15, 523 (1893); 16, 569 (1894).

$$\underbrace{\overset{\text{Anion}}{-}}\ \underbrace{\overset{\text{Kation}}{+}}$$

$$2\,\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH - Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ | & | \\ CH - & CH \\ | & | \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,Na$$

Auch Gemische von fettsauren Salzen und den Monoestern von Dikarbonsäuren lassen sich ähnlichen Elektrolysen unterwerfen, z. B. bildet sich aus einem Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumäthylsukzinat an der Anode Buttersäureäthylester [1]):

$$CH_3 \cdot COO\,K + K\,OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

Auch Acetalsäuren gehen durch Elektrolyse Kondensationen ein [2]).

Drittes Kapitel: Abspaltung von Karbonsäuren.

1. Synthese von Phenylfettsäureestern.

Aus den Fettsäureestern von Phenylkarbinolen, z. B. des Benzylalkohols, bilden sich durch Einwirkung von Natrium die Ester von Phenylfettsäuren [3]). Die Reaktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Synthese des Acetessigesters (siehe oben S. 374). Es entsteht z. B. aus zwei Molekülen Benzylacetat unter Abspaltung von einem Molekül Essigsäure Phenylbuttersäure-benzylester:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2\,\vdots H + CH_3 \cdot COO\vdots \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COOH.$$

Da Natrium zugegen ist, wird natürlich nicht Essigsäure frei, sondern Natriumacetat und Wasserstoff gebildet.

2. Indigosynthesen aus o-Nitrobenzaldehyden.

Die Bildung von β-Orthonitro-phenylmilchsäure-methylketon aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton ist schon oben dargelegt worden (vgl. S. 354), ebenso ist bereits die Reaktionsgleichung, nach der sich das Methylketon unter Austritt von Essigsäure und Wasser zum Indigo kondensiert, angegeben worden.

Eine große Reihe von Derivaten des Methylketons reagiert in derselben Weise. Gewöhnlich dient als Ausgangsmaterial zu der Synthese nicht das fertige Keton, sondern ein Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd (oder einem seiner Derivate) und Aceton.

Löst man z. B. p-Brom-o-nitrobenzaldehyd in Aceton, setzt bis zur beginnenden Trübung Wasser und dann einen Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu, so fällt fast momentan der 6,6-Dibromindigo nieder [4]).

$$2\,Br\text{-}C_6H_3(CHO)(NO_2) + 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow Br\text{-}C_6H_3\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}C = C\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}C_6H_3\text{-}Br + 2\,CH_3 \cdot COOH + 2\,H_2O$$

---

[1]) v. Miller und Hofer, B. 28, 2427 (1895).

[2]) Wohl und Schweitzer, B. 39, 890 (1906).

[3]) Conrad und Hodgkinson, A. 193, 321 (1878); Hodgkinson, A. 201, 166 (1880); vgl. auch Conrad und C. A. Bischoff, A. 204, 200 (1880).

[4]) R. Kempf, Inaug.-Dissert., Berlin 1903, S. 58; vgl. auch F. Sachs und R. Kempf, B. 36, 3302 (1903).

Da nach den Untersuchungen P. Friedländers[1]) der aus den Purpurschnecken gewonnene Purpur der Alten mit dem 6,6-Dibromindigo identisch ist, liegt in diesem Prozeß die erste synthetische Darstellung des antiken Purpurs vor.

Auf die gleiche einfache Weise erhält man aus dem p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd den entsprechenden m-Dichlorindigo, aus dem p-Jod-o-nitrobenzaldehyd den analogen Dijodindigo und aus dem 2.4-Dinitrobenzaldehyd den Dinitroindigo usw.

Soll der Prozeß bei dem Methylketon stehen bleiben, so wendet man als gelinder wie Natronlauge wirkende Kondensationsmittel alkalisch reagierende Salze an, z. B. Trinatriumphosphat oder Natriumsulfit[2]).

Darstellung von o-Nitrophenyl-milchsäureketon[2]). Zu einer Lösung von 25 g o-Nitrobenzaldehyd in 125 g Aceton fügt man 40—60 ccm Wasser und eine Lösung von 3—5 g kristallisiertes Natriumsulfit in 16 ccm Wasser hinzu. Das Ende der bei gewöhnlicher Temperatur rasch verlaufenden Reaktion erkennt man an der hellgrünen Färbung der Lösung; man fügt dann etwas Salzsäure hinzu, um die Einwirkung des Sulfits aufzuheben, und dampft das überschüssige Aceton ab. Der ölige, bald kristallisierende Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert.

Darstellung von Dichlorindigo[3]). 4.5 g 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyd werden in 60 g Aceton gelöst, mit 20 g Wasser und 30 g gestoßenem Eis versetzt und eine Lösung von 2 g Trinatriumphosphat in 10 g lauwarmem Wasser zugefügt. Nach einer halben Stunde wird zu der gelbrot gewordenen Lösung 6 ccm verdünnte Salzsäure hinzugegeben und das Aceton abdestilliert. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung und wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 93 %.

Das Keton wird dann in Wasser heiß gelöst und mit einigen Tropfen Natronlauge oder etwas Soda zum Indigo kondensiert, der sich in rotvioletten Flocken abscheidet; er wird abfiltriert und mit viel heißem Wasser gewaschen.

Die Bildung von o-Nitrozinnamylameisensäure (II) aus o-Nitrobenzaldehyden und Brenztraubensäure (I) und die Kondensation zweier Moleküle der Nitrozinnamylameisensäure zu Indigo (III) unter Abspaltung von Oxalsäure verläuft analog der soeben behandelten Indigosynthese in folgender Weise:

$$\text{I}\ C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} + CH_3\cdot CO\cdot COOH \longrightarrow \text{II}\ C_6H_4\begin{cases}CH:CH\cdot CO\cdot COOH\\NO_2\end{cases} + H_2O \longrightarrow$$

$$\text{III}\ C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}C:C\begin{cases}CO\\NH\end{cases}C_6H_4 + \begin{matrix}COOH\\ \cdot\\ COOH\end{matrix}$$

Darstellung von Orthonitrozinnamylameisensäure[4]). Man löst o-Nitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf + 10° ab und sättigt mit Salzsäuregas. Nach 2—3 Tagen wird der entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert.

Beim Behandeln der Verbindung mit Soda oder kaustischen Alkalien tritt schon in der Kälte Indigobildung ein.

---

[1]) M. 28, 991 (1907) und Sitzg. der Akad. d. Wiss. Wien v. 7. I. 1909 (vgl. Ch. Z. 1909, 77) und Sitzg. der Deutsch. Chem. Ges. Berlin im Januar 1909.

[2]) D.R.P. 146294 der Société chimique des mines du Rhône . . .; vgl. Friedländer, 7, S. 274.

[3]) F. Sachs und Sichel, B. 37, 1866 (1904); vgl. auch die Inaug.-Dissert. des letzteren, Berlin 1904, S. 33 und 37.

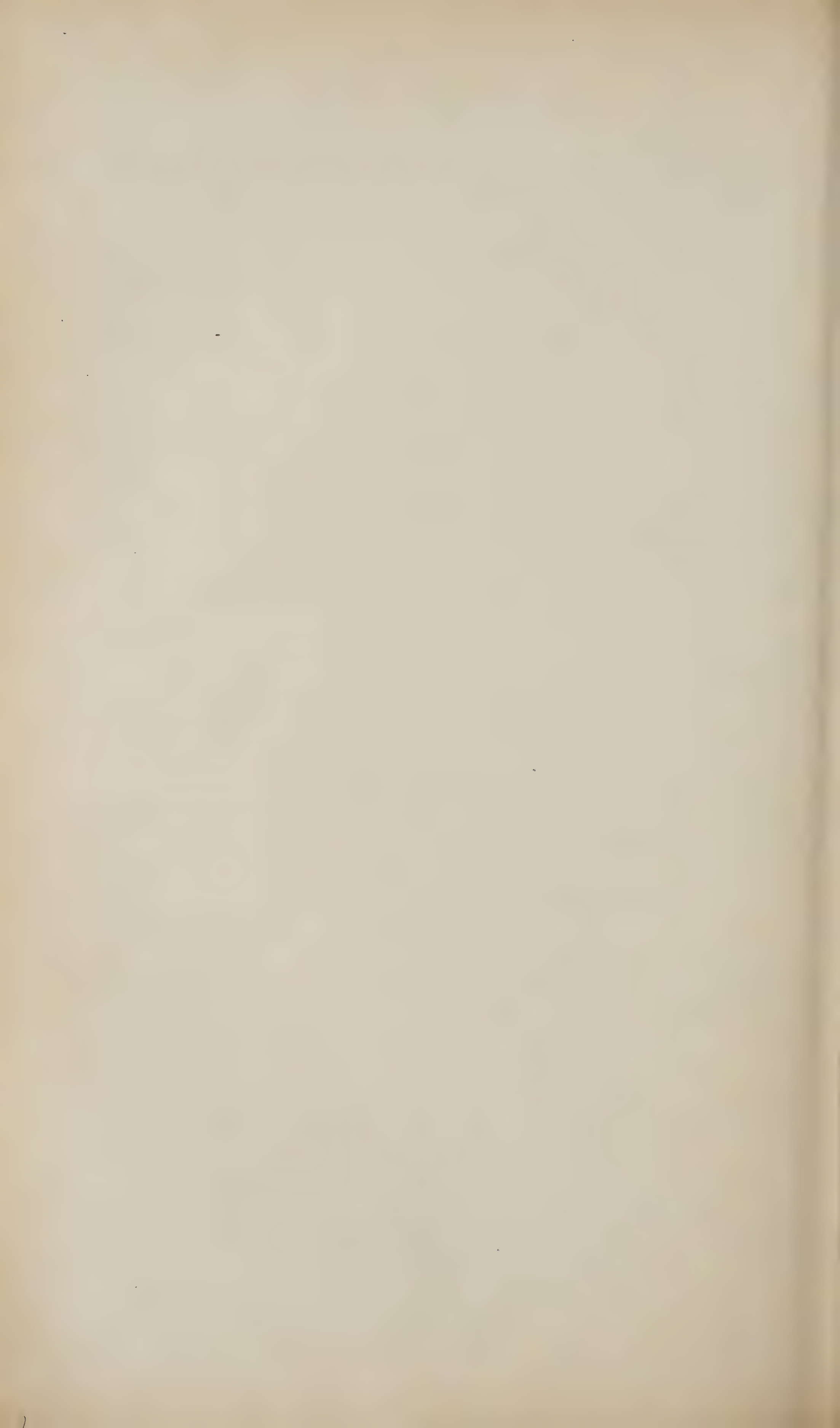
[4]) A. Baeyer und Drewsen, B. 15, 2862 (1882).

Tabellarische Übersicht der Kondensationsmittel und ihrer Anwendungen.

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Kondensationsmittel	Anwendung zur Entziehung von
Alkalialkoholat	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze); Halogenwasserstoff 346, 347 (Acetessigestersynthesen) 372 (Acetessigester usw.), 373; Wasser 356—357 (Ketonkondensationen).
Alkaliamid ($Na \cdot NH_2$)	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze); Wasser 357 (Ketonkondensationen); Alkohol 372, 374 (Acetessigester usw.).
Alkalibisulfat	Wasser 350, 353, 359 (Malachitgrün usw.).
Alkalihydrat	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze), 332; Halogenwasserstoff 342, 344 (Reimersche Aldehydsynthese usw.), 347 (Acetessigestersynthesen); Wasser 352, 355, 357, 358 (Peri-Ringschlüsse des Anthrachinons), 360—361 (Chinolinsynth. nach Friedländer); Wasser und Essigsäure 376—377 (Indigosynth.).
Alkalimetall	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze); Halogen 339 (Wurtz-Fittigsche Synthese); Halogenwasserstoff 345 (Acetessigestersynthesen); Alkohol 372, 373 (Acetessigester usw.); Karbonsäuren 376.
Alkohol (im Licht)	Sauerstoff 336 (Reduktion von Keton zu Pinakon).
Aluminiumchlorid	Halogenwasserstoff 342, 345 (Friedel-Craftssche Synthese); Chlorwasserstoff und Wasser 370 (Kristallviolett).
Anilinnatrium ($C_6H_5 \cdot NNa_2$)	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze).
Arsensäure	Wasserstoff 334 (Fuchsinschmelze), 369 (Skraupsche Chinolinsynth.).
Barythydrat	Wasser 355 (Pseudojonon).
Bleioxyd	Wasserstoff 332 (Chinolinsynthese nach Koenigs).
Bleisuperoxyd	Wasserstoff 332.
Brom	Wasserstoff 333.
Chlor	Wasserstofi 333.
Chromsäure und ihre Salze	Wasserstoff 333.
Diazomethan *Darstellung, Wertbestimmung* 340.	Stickstoff 340.
Dinatriumzyanamid ($CN \cdot NNa_2$)	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze).
Eisenchlorid	Wasserstoff 331 (Indigobildung), 334; Halogenwasserstoff 342.
Eisessig	Wasser 350, 353.
Essigsäureanhydrid	Wasser 358 (Perkinsche und Claisensche Synth.), 367.
Ferrizyankalium	Metall 342.
Formamid ($H \cdot CO \cdot NH_2$)	Wasserstoff 331 (Indigoschmelze).
Jod	Wasserstoff 333; Metall 341—342.
Kaliumpermanganat	Wasserstoff 333.
Kaliumzyanid	Halogenwasserstoff 344.
Kalziumoxyd	Wasser 331 (Indigoschmelze), 356 (Acetonkondensation).

Kondensationsmittel	Anwendung zur Entziehung von
Kupfer *Darstellung* 338.	Halogen 338 (Darstellung von Kupferpulver), 340; Stickstoff 370 (Synth. von Phenanthrenderivaten nach Pschorr).
Kupferchlorür	Halogenwasserstoff 342, 345 (Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch).
Mangansuperoxyd	Wasserstoff 332.
Natriumamalgam	Halogen 339 (Wurtz-Fittigsche Synth.).
Nitrobenzol	Wasserstoff 334 (Fuchsinschmelze), 368 (Chinolinsynthese nach Döbner und v. Miller), 369 (Skraupsche Chinolinsynthese).
Nitrophenol	Wasserstoff 369 (Skraupsche Chinolinsynth.).
Oxalsäure (entwässert)	Wasser 359 (Malachitgrün usw.), 366 (Phtaleïnbildung).
Phosphoroxychlorid	Halogenwasserstoff 342, Wasser 359 (Malachitgrün usw.), 365 (zusammen mit Chlorzink).
Phosphorpentoxyd	Wasser 349, 357, 363 (Synth. von Anthrachinonen), 364, 365, 374 (Ketonsynth.).
Piperidin	Wasser 352 (Stilbenderivate).
Quecksilbersalze	Wasserstoff 333—334 (Fuchsinschmelze).
Salpetersäure	Wasserstoff 333.
Salzsäure	Wasser 351, 353, 354, 355, 356 (Ketonkondensation), 359 (Malachitgrün), 362—363, 368 (Chinolinsynth. nach Döbner und v. Miller); Ammoniak 371 (Synth. von Indolderivaten nach E. Fischer).
Sauerstoff (Luft)	Wasserstoff 331 (Indigobildung usw.), 332.
Schwefelsäure (konzentriert oder rauchend)	Wasser 349, 351, 353, 356 (Ketonkondensation), 357, 359 (Malachitgrün usw.), 363 (Synth. von Anthrachinonen), 365 (Synth. von Oxyanthrachinonen), 366 (Phtaleïnbildung), 369 (Skraupsche Chinolinsynth.).
Silber *Darstellung* 337.	Halogen 337 (Darstellung molekularen Silbers), 344 (Zinckesche Synth.).
Traubenzucker	Sauerstoff 374 (Indigosynth.).
Trinatriumphosphat	Wasser und Essigsäure 377 (Halogenindigo).
Zink	Sauerstoff 335—336 (Pinakolinbildung); Halogenwasserstoff 342, 344 (Zinckesche Synthese); 347 (Acetessigestersynthesen).
Zinkchlorid	Halogenwasserstoff 342, 345 (Malachitgrün); Wasser 350, 352, 356, 357 (Ketonkondensation), 359, 362, 364 (Aurin), 365 (zusammen mit Phosphoroxychlorid); Salzsäure und Wasser 371 (Synth. von Indolderivaten nach E. Fischer); Ammoniak 371; Alkohol 372.
Zinn	Sauerstoff 336.
Zinntetrachlorid	Wasserstoff 333 (Fuchsin); Wasser 349, 350, 353, 354, 366 (Phtaleïnbildung).

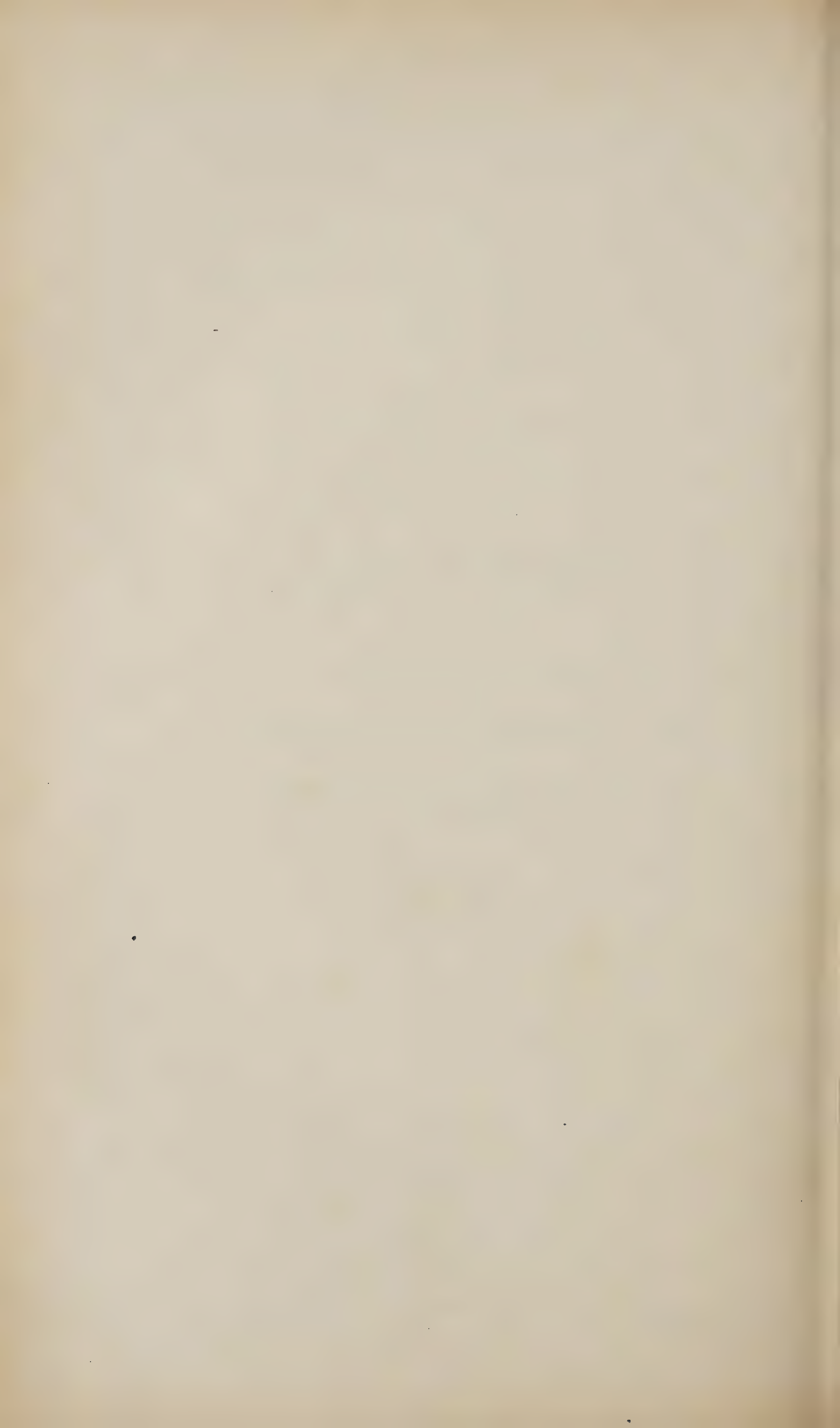


Besonderer Teil.

Zweite Abteilung.

Die einzelnen Atomgruppen

(Nachweis, Bestimmung, Einführung und Eliminierung).



Superoxyde

bearbeitet von

Dr. K. Langheld,

Assistenten am chemischen Institut der Universität Kiel.

Die organischen Super- oder Peroxyde sind als Abkömmlinge des Vasserstoffperoxyds aufzufassen, in dem je nach dem einzelnen Fall ein oder eide Wasserstoffatome durch ein- oder zweiwertige Atomgruppen oder durch ie freien Valenzen ungesättigter Körper unter Aufhebung der doppelten Binung ersetzt sind[1]. Nach dem augenblicklichen Stand der Forschung kommen ls Substituenten in erster Linie die Alkyle und Säurereste in Betracht, wobei örper von folgenden allgemeinen Formeln entstehen:

I. $RO \cdot OH$ Alkylhydroperoxyd	$RO \cdot OR$. Alkylperoxyd
II. $R \cdot CO \cdot O \cdot OH$ Acylpersäure	$R \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot OC \cdot R$. Acylperoxyd

Zwei weitere Klassen von Peroxyden sind die sauerstoffreichen Derivate er Aldehyde und Ketone vom Typus

III. $R \cdot CH(OH) - O - O - HC(OH) \cdot R$
Dialdehydperoxydhydrat

$R \cdot CH \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O - O \diagdown}{\diagdown O - O \diagup} CH \cdot R$.
Dialdehydperoxyd

IV. $R_2 : C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O - O \diagdown}{\diagdown O - O \diagup} C : R_2$
Diketondiperoxyd

$R_2 : C \langle O - O - C(:R_2) - O - O \rangle C : R_2$, Ring: $R_2:C - O - O - C:R_2$, $R_2:C - O - O - C(R_2)$, $C(R_2) - O - O - C:R_2$
Triketontriperoxyd.

Diese Stoffe sind nicht mit den Peroxyden der Formel

$$V. \quad = C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O} \quad \text{oder} \quad = C = O = O$$

Monoperoxyd

[1]) Man kann hierbei für das Wasserstoffperoxyd sowohl die Formel HO · OH wie O = O zugrunde legen. Wahrscheinlich ist, daß Derivate beider Formen existieren.

zu verwechseln, die bei der Ozonisation der die Gruppe =CO enthaltende[n] Körper entstehen. Diese äußerst empfindlichen Substanzen sind mit Ausnahm[e] der Monoaldehydperoxyde bisher nur von Ozoniden bekannt und werden i[n] ihrer Gemeinschaft besprochen werden.

Endlich sind hier noch die bei der Autoxydation ungesättigter Ver-bindungen auftretenden leicht zersetzlichen Substanzen vom Typus

$$\text{VI.}\quad \begin{array}{c} O - O \\ | \quad\ \ | \\ =C - C= \end{array} \quad \text{zu erwähnen.}$$

Die Existenz der nach Engler und Weißberg[1]) bei der Autoxydatio[n] von Aldehyden zuerst anzunehmenden Peroxyde der Formel $R \cdot CH\langle{}^{O}_{O}\rangle O$ is[t] so wenig sichergestellt, daß auf ihre spezielle Anführung verzichtet werde[n] kann, um so mehr als sie nach Baeyer und Villiger sofort in Acylper-säuren übergehen und vielleicht überhaupt mit ihnen identisch sind.

Das sogenannte Äthylperoxyd von Berthelot[2]), das man beim Ein-leiten von Luft oder Ozon in Äther erhält, ist in seiner Konstitution noch nich[t] aufgeklärt und bildet als solches eine Klasse für sich.

Über die Oximperoxyde vgl. 2. Bd. 108.

Eigenschaften, Reaktionen und Spaltung der Superoxyde.

1. Physikalische Eigenschaften.

Von Alkylsuperoxyden sind bisher nur die entsprechenden Methyl- un[d] Äthylverbindungen[3]) bekannt. Das Methylperoxyd ist ein Gas, das Äthylperoxy[d] eine bei 65⁰ unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit von der Konsisten[z] des Äthylalkohols. Die Methyl- und Äthylhydroperoxyde sind ätherartig[e] Substanzen; das erstere war zu explosiv, als daß es näher hätte untersuch[t] werden können, das zweite siedet bei 47—49⁰ unter 100 mm Druck.

Die Persäuren, Acyl-, Diketo- und Dialdehydperoxyde sind, so-weit sie isoliert wurden, feste Körper von ausgesprochenem Kristallisations-vermögen. Eine Ausnahme hiervon bilden nur das Propionyl-[4]), Butyryl- und Valerylperoxyd[5]), die als dickflüssige Öle beschrieben werden. Das Acety[l]-peroxyd destilliert bei 65⁰ unter 23 mm, die Benzopersäure bei 97—10[0⁰] unter 15 mm. Die Monoaldehydperoxyde[6]) können im Vakuum destillie[rt] werden, zersetzen sich dabei aber leicht unter Explosionserscheinungen.

Peroxyde von ungesättigten aliphatischen Körpern sind rei[n] noch nicht erhalten worden.

Die Autoxydationsprodukte[7]) der Fulvene sind weiße körnig[e] Produkte.

Sämtliche Peroxyde werden, ausgenommen die Derivate einiger zwe[i]-basischer Säuren[8]), die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, von den ge-

[1]) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydatio[n] (1904), S. 87.
[2]) Berthelot, Bl. [2] 36, 72 (1881).
[3]) Baeyer und Villiger, B. 33, 3387 (1900) und Ber. 34, 738 (1901).
[4]) Clover u. Richmond, Amer. 29, 191 (1903). [5]) Brodie, Ann. Suppl. 3, 2[..]
[6]) Harries, B. 42, 454 (1909).
[7]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw. S. 81.
[8]) Vanino und Thiele, B. 29, 1726 (1896).

bräuchlichen organischen Solvenzien leicht aufgenommen. Wasser löst in beträchtlicherem Umfange nur die Persäuren und die Äthyl- und Acetylperoxyde. Auf diesen verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der einseitig und beiderseitig substituierten Wasserstoffperoxyde beruht eine Methode zu ihrer Trennung. Das Äthylhydroperoxyd [1]) ist aus seinen wäßrigen Lösungen durch Ammoniumsulfat aussalzbar.

2. Reaktion, Geruch und Beständigkeit der Peroxyde.

Die Peroxyde sind mit Ausnahme der Alkylhydroperoxyde und der Persäuren neutrale Körper. Diese zeigen schwach saure Eigenschaften. Sie bilden mit den Alkalien und den Erdalkalimetallen in Wasser lösliche kristallisierende Salze. Ihre Acidität ist aber so gering, daß sie aus ihnen durch Kohlensäure abgeschieden werden können. Von dieser Regel weicht bis jetzt nur das Harriessche Lävulinaldehydperoxyd [2]) ab, das ein Silbersalz gibt und bei der Titration einbasisch reagiert.

Die Acyl-, Keto- und Aldehydperoxyde sind im reinen Zustand geruchlos. Die Persäuren riechen dagegen stechend, nach Baeyer wie Chlorkalk. Leicht spaltbare Acylperoxyde zeigen infolge sekundärer Zersetzung oft ebenfalls einen scharfen Geruch. Äthylhydroperoxyd [3]) riecht wie Chlorkalk und Acetaldehyd gleichzeitig, Äthylperoxyd [4]) schwach wie Bromäthyl. Die niederen Glieder der Monoaldehydperoxyde [5]) riechen häufig stechend ozonidartig. Die unreinen Amylen-, Triäthylen und Hexylenperoxyde [6]) haben einen stechenden Geruch. Die Fulvenperoxyde [7]) sind geruchlos.

Alle Superoxyde sind im trockenen Zustande mehr oder weniger starke Explosivstoffe. Die Reaktion nimmt mit der Größe der eingeführten Atomgruppen ab. Die Explosion tritt bei plötzlichem Erhitzen, Schlag oder Stoß ein. Es ist demnach beim Arbeiten mit ihnen Vorsicht geboten. Im reinen Zustand sind sie bei Ausschluß von Feuchtigkeit eine beträchtliche Zeit unzersetzt haltbar.

3. Qualitativer Nachweis der Peroxyde.

Alle Peroxyde

1. machen Jod aus Jodkalium frei;
2. entfärben Indigo bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure;
3. geben beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Laugen H_2O_2;
4. führen Manganacetat in MnO_2 über und
5. verwandeln Ferro- in Ferriverbindungen. Sie
6. oxydieren konzentrierte Salzsäure zu Chlor;
7. zersetzen sich mit konzentrierter Schwefelsäure häufig unter Explosion und Bildung von Dämpfen, die Jodkaliumstärkepapier bläuen und
8. werden von konzentrierter Salpetersäure nicht verändert.
9. Außerdem geben die meisten Peroxyde beim Schütteln mit Barytwasser in Tafeln kristallisierendes Bariumsuperoxyd [8]).

[1]) Baeyer und Villiger, B. 34, 739 (1901). [2]) Harries, B. 38, 1195 (1905).
[3]) Baeyer u. Villiger, B. 34, 738 (1901). [4]) Baeyer u. Villiger, B. 33, 3387 (1900).
[5]) Harries, B. 42,446 (1909).
[6]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 78.
[7]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 81. [8]) Brodie, Ann. Suppl. 3, 200.

10. Die schwer in Wasser löslichen Peroxyde reagieren oft äußerst langsam mit Kaliumjodid. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von die Löslichkeit erhöhenden Substanzen wie Eisessig oder Alkohol wesentlich beschleunigt werden [1]).

11. Die Ansichten über ihr Verhalten gegen Titansäure, Vanadinsäure und Permanganat sind geteilt. Nach den Versuchen von Clover, Richmond [2]) ist anzunehmen, daß jedenfalls die Persäuren und Acylperoxyde nicht mit Titan- und Vanadinsäure reagieren. Die beobachteten Färbungen wären damit auf sekundäre Bildung von H_2O_2 zurückzuführen. Dies ist wohl verständlich, wenn man bedenkt, daß die bei den genannten Proben vorhandenen größeren Mengen Mineralsäuren den Zerfall der Peroxyde stark beschleunigen und nur leicht zersetzliche Peroxyde diese Reaktion geben. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Permanganat. Nach Clover, Richmond [3]) tritt bei Zusatz von sehr wenig Permanganatlösung keine Entfärbung ein, während bei Vorherschen des Reagenzes Reduktion beobachtet wird.

Titansäureprobe: Das nötige Reagenz erhält man nach Treadwell (Qualitative Analyse) durch Schmelzen eines Gemisches von einem Teil käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der erkalteten Schmelze in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung wird schon durch die geringsten Spuren von H_2O_2 gelb gefärbt.

Vanadinsäureprobe: Zur Darstellung des Reagenzes erhitzt man nach Jörisson [4]) 0,1 g V_2O_5 10—15 Minuten mit 2 ccm konzentrierter H_2SO_4 im Dampfbad, gibt dann etwas Wasser hinzu und dekantiert in ein 50 ccm-Kölbchen ab, das man mit Wasser auffüllt. Die grünlich-blaue Flüssigkeit färbt sich bei Anwesenheit von Peroxyd rosa, blaurot oder braun.

4. Unterscheidung der Peroxyde von Wasserstoffperoxyd und den Ozoniden.

Die S. 385 aufgeführten Reaktionen werden mit sinngemäßer Auswahl auch von H_2O_2 und den Ozoniden gegeben. Die Verwechslung mit H_2O_2 ist in erster Linie dann möglich, wenn wäßrige Lösungen vorliegen. Eine Unterscheidung ist in einigen Fällen auf Grund der Chromsäureprobe mit Äther, welche die beständigeren Peroxyde nicht geben, möglich. Neben ihr kommen die Reaktionen mit Vanadinsäure und Titansäure in Betracht. Diese versagen aber sämtlich, sobald eine H_2O_2-haltige Lösung untersucht werden soll. Hier kann man noch auf folgendem Wege zum Ziel gelangen. Von den Peroxyden sind fast nur die Persäuren in Wasser löslich, während die anderen Peroxyde hiervon fast gar nicht aufgenommen werden. Es wird sich also in dem besprochenen Falle fast immer um Persäuren handeln. Diese lassen sich nun durch Schütteln ihrer Lösung mit Säureanhydriden oder Chloriden [5]) in die schwerer löslichen Peroxyde überführen, die leicht zu identifizieren sind. Man benutzt hierzu am besten Benzoylchlorid.

Schwieriger ist die Unterscheidung von Ozoniden. Wäßrige saure Lösungen schließen in der Regel die Anwesenheit von Ozoniden aus, da diese nach den bisherigen Erfahrungen fast sämtlich in Wasser unlöslich sind. Eine sichere Feststellung ist nur auf Grund eingehender Untersuchung möglich.

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. 29, 198 (1903).
[2]) Clover und Richmond, Amer. 29, 186 ff. (1903).
[3]) Clover und Richmond, Amer. 29, 190 (1903).
[4]) Jörisson, C. (1903) I 1278.
[5]) Clover und Richmond, Amer. 29, 181 (1903).

5. Unterscheidung von Acylperoxyden und Acylpersäuren.

Die Persäuren unterscheiden sich von den Peroxyden durch ihre größere Löslichkeit in Wasser, von dem nur das Acetylperoxyd in beträchtlichem Umfang aufgenommen wird. Außerdem reagieren die Persäuren momentan mit Kaliumjodid, während die Peroxyde nur langsam darauf einwirken. Die Persäuren können nach den Angaben im vorigen Abschnitt (S. 386) auch leicht durch Überführung in Peroxyde mittels Säureanhydriden oder Chloriden nachgewiesen werden.

6. Spaltung der Peroxyde.

Die Acylperoxyde zerfallen[1]) beim Stehen mit Wasser nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} R\cdot CO\cdot O \\ \quad | \\ R\cdot CO\cdot O \end{array} + \begin{array}{l} H \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} R\cdot COOH \text{ (Säure)} \\ \quad + \\ R\cdot COOOH \text{ (Persäure)} \end{array}$$

ie Persäure geht dann unter Bildung von H_2O_2 ebenfalls in Säure über:

$$R\cdot CO\cdot O\cdot OH + H_2O = R\cdot CO\cdot OH + H_2O_2.$$

Der erste Vorgang verläuft wesentlich schneller als der zweite. Die ersetzung kann durch Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren beschleunigt erden. Bei Anwesenheit von größeren Mengen von H_2O_2 geht diesen Prozessen ach Clover und Houghton[2]) ein dritter Vorgang parallel, der durch die leichung

$$\begin{array}{l} R\cdot COO \\ \quad | \\ R\cdot COO \end{array} + \begin{array}{l} OH \\ | \\ OH \end{array} = 2\,R\cdot COO\cdot OH$$

einen Ausdruck findet.

Eine gleiche Teilung erleiden die Peroxyde[3]) durch Natriumäthylat oder atronlauge.

$$\begin{array}{l} R\cdot CO\cdot O \\ \quad | \\ R\cdot CO\cdot O \end{array} + \begin{array}{l} ONa \\ | \\ C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} R\cdot COOONa \\ \\ R\cdot COOC_2H_5 \end{array} +$$

Einige Peroxyde der Dikarbonsäuren, wie das Bernsteinsäure- und Glutarüureperoxyd, sind durch Kochen mit Xylol gespalten worden[4]). Hierbei entehen neben den Grundsäuren Kohlensäure und höhere Dikarbonsäuren. Der rozeß verläuft demnach wenigstens teilweise nach der Gleichung

$$COOH\cdot(CH_2)_2\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot OC\cdot(CH_2)_2\,COOH = COOH\cdot(CH_2)_4\,COOH + 2\,CO_2.$$

Der Spaltungsverlauf bei anderen Peroxyden ist noch wenig untersucht orden. Nach Baeyer und Villiger[5]) zerfällt das Äthylhydroperoxyd in äßriger Lösung in Alkohol, Essigsäure und H_2O_2; das Äthylperoxyd in Alkohol id H_2O_2 [5]). Beide Stoffe werden durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub Alkohol übergeführt. Acetonperoxyd geht nach Wolffenstein[6]) durch nstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ in Aceton und

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. 20, 181 (1903).
[2]) Clover und Houghton, Amer. 32, 43 (1904).
[3]) Baeyer und Villiger, B. 33, 1574 (1900).
[4]) Clover und Houghton, Amer. 32, 60 (1904).
[5]) Baeyer und Villiger, B. 34, 739 (1901) und B. 33, 3387 (1900).
[6]) Wolffenstein, B. 28, 2265 (1895).

H_2O_2 über. Die Dialdehydperoxyde zerfallen nach den Versuchen von Baeyer und Villiger[1]) mit Wasser in Aldehyde und H_2O_2. Die Reaktion wird durch Zugabe von Soda oder Natriumkarbonat sehr beschleunigt. Die Monoaldehydperoxyde lagern sich leicht in die isomeren Säuren um oder bilden Aldehyd und H_2O_2.

Über den Zerfall der Peroxyde ungesättigter Körper ist nur bekannt, daß bei ihrer Spaltung H_2O_2 entsteht. Die einzigen im reinen Zustand erhältlichen Autoxydationsperoxyde, die Fulvenperoxyde, konnten bisher noch nicht abgebaut werden. Die Aufteilung erfolgt wahrscheinlich in zwei Richtungen. Einmal kann der Prozeß in der Weise vor sich gehen, wie es Engler und Weißberg[2]) zur Erklärung der von Harries und Stähler[3]) beobachteten Autoxydation des Karvons zu einem Diketon annehmen.

```
   O  CH3          CH3                     CH3                CH3
O<  \ |            |                       |                  |
      C            C                       C                  CH
    /   \        //  \                   //  \               /   \
  HC     CO    HO·O·C    CO              (OH)C    CO    oder  OC     CO
  |      |  →    |      |    + H2O  →      |      |           |      |
  H2C    CH2     H2C    CH2                CH2    CH2         CH2    CH2
    \   /          \   /                     \   /              \   /
     CH             C·H                       CH     + H2O2      CH
     |              |                         |                  |
     C3H7           C3H7                      C3H7               C3H7
```

Andererseits liegen Tatsachen vor, die eine Spaltung nach dem Schema

```
  O — O
  |   |
>C — C<   = >CO + OC<
```

ähnlich wie bei den Ozoniden vermuten lassen. So erhielt Wallach[4]) durch Autoxydation des β-Phellandrens Isopropylhexenon, Ciamician und Silber[5]) aus Stilben Benzoësäure.

```
     CH2                CH2 — O
     ||                 |     |
     C                  C ——— O                CO
   /   \              /   \                  /   \
 H2C    CH          CH2   CH               CH2   CH
 |      ||    →     |     ||      →        |     ||   + CH2O
 H2C    CH          CH2   CH               CH2   CH
   \   /              \   /                  \   /
     CH                 C                      C
     |                  |                      |
     C3H7               C3H7                   C3H7

(C6H5) — CH — CH2                 (C6H5) — CHO
         |     |         →                      + CH2O
         O  —  O
```

Außerdem ist bekannt, daß sich Isoeugenol[6]) wie durch Ozon auch durch Sauerstoff in Vanillin überführen läßt. Bei den angeführten drei Beispielen ist aber in keinem Falle die Isolierung des primär anzunehmenden Peroxyds möglich gewesen.

---

[1]) Baeyer u. Villiger, B. 33, 2479 (1900). [2]) Engler u. Weißberg l. c. S. 192.
[3]) Harries u. Stähler, Ann. 330, 216 u. 264 (1904). [4]) Wallach, Ann. 343, 35 (1905).
[5]) Ciamician u. Silber, B. 36, 4266 (1903). [6]) Privatmitteilung aus der Industrie.

7. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Zur Identifizierung eines Peroxyds ist neben der Elementaranalyse die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ratsam, da die prozentuale Zusammensetzung keine Rückschlüsse auf die Bindung des Sauerstoffs im Molekül zuläßt. In allen Fällen, wo an sich nicht isolierbare Peroxyde in Lösung allein, gemischt oder zusammen mit H_2O_2 vorliegen, bietet seine Ermittlung die einzige Möglichkeit, zu Aufschlüssen über die Mengenverhältnisse der vorhandenen Stoffe zu gelangen. Die meisten der hierfür ausgearbeiteten Methoden gestatten nur den Gesamtgehalt einer Lösung an aktivem Sauerstoff zu bestimmen. Zu ihrer Benutzung ist die Einheitlichkeit der zu untersuchenden Substanz oder Lösung, vor allem aber die Abwesenheit von H_2O_2 Vorbedingung.

Sie beruhen auf der Messung

1. des durch das Peroxyd aus Kaliumjodid freigemachten Jods;
2. des von dem Peroxyd zu seiner Spaltung verbrauchten Zinnchlorürs;
3. der bei der Reduktion des Peroxyds verbrauchten Menge Wasserstoff;
4. der von dem Peroxyd oxydierten Menge von Indigoschwefelsäure.

Von Clover, Richmond und Clover, Houghton ist außerdem ein Verfahren beschrieben, das in bestimmten Fällen eine Feststellung von Säurehydroperoxyd, Säureperoxyd und H_2O_2 nebeneinander ermöglicht. Es beruht darauf, daß nach ihren Versuchen sich Wasserstoffperoxyd in stark schwefelsaurer Lösung neben den genannten Stoffen fehlerfrei titrieren läßt und die beiden Peroxyde verschieden schnell mit Kaliumjodid reagieren.

a) Bestimmung des Totalgehalts eines Peroxyds oder einer Peroxydlösung an aktivem Sauerstoff.

1. Die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist die Titration des von dem Peroxyde aus einer angesäuerten Lösung von Kaliumjodid freigemachten Jods durch Thiosulfat. In den Arbeiten von Clover, Richmond[1]) und Clover, Houghton[2]) wird ihre Ausführung in folgender Weise empfohlen:

Das Peroxyd wird nach Aufnahme in einer nicht zu großen Menge 20% Essigsäure oder die Peroxydlösung nach entsprechendem Ansäuern mit überschüssiger KJ-Lösung versetzt und bis zum völligen Zerfall des Peroxyds stehen gelassen. Die Titration wird dann wie üblich ausgeführt. Sie kann in der Regel ohne Verzug erfolgen, wenn nur einseitig substituierte[3]) oder aus ungesättigten Körpern hervorgegangene Peroxyde[4]) vorliegen. In allen anderen Fällen ist die Jodabscheidung nicht momentan, da ihr nach Clover und Richmond erst eine Spaltung in Derivate mit einem freien Wasserstoffatom vorausgeht. Die Dauer der Zersetzung ist von der Natur des Peroxyds abhängig. Die Vollständigkeit des Prozesses läßt sich dadurch kontrollieren, daß die titrierte Lösung auch bei längerem Stehen kein Jod mehr abscheiden darf. Ist der Zerfall eines Peroxyds besonders langsam (z. B. Benzoylperoxyd), so kann er durch Verstärkung der Essigsäurekonzentration (bis zu 80%)[5]) beschleunigt

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. J. 29, 184 (1903).
[2]) Clover und Houghton, Amer. J. 32, 45 (1904).
[3]) Clover und Richmond, Amer. J. 29, 184 (1903).
[4]) Engler und Weißburg, B. 31, 3046 (1898).
[5]) Clover und Richmond, Amer. J. 29, 198 (1903).

werden. Es ist aber alsdann eine Korrektur für das durch das Lösungsmittel ausgeschiedene Jod mittels eines entsprechenden Parallelversuchs an dem erhaltenen Wert anzubringen.

2. *Nach v. Pechmann und Vanino*[1]) *wird der Superoxydsauerstoff quantitativ durch saure Stannochloridlösung abgespalten.* Die hierauf beruhende Methode zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist nach ihren Angaben in folgender Weise auszuführen:

Eine abgewogene Menge des Peroxyds wird in CO_2-Atmosphäre unter Erwärmen in einem gemessenen Volumen einer titrierten sauren Stannochloridlösung gelöst. Hierauf wird das nicht verbrauchte Stannochlorid mit Jodlösung zurücktitriert.

3. *v. Baeyer und Villiger*[2]) *messen zur Ermittlung des aktiven Sauerstoffs die zur Reduktion des Peroxyds nötige Menge Wasserstoff.* Zu diesem Zwecke bringen sie in ein mit einem Gasableitungsrohr versehenes Kölbchen abgewogene Mengen des Peroxyds und reinen Zinks. Durch ein Trichterrohr lassen sie alsdann Eisessig und Wasser hinzutreten und lösen das Zink durch Erwärmen auf. Nachdem dies geschehen, wird der Wasserstoff durch Wasser aus dem Apparat verdrängt. Die Differenz zwischen dem aus dem Gewicht des Zinks berechneten Wasserstoffvolumen und der Quantität des erhaltenen Wasserstoffs (aufgefangenes Volumen weniger Inhalt des Kölbchens) ist die zur Reduktion des Peroxyds benötigte Wasserstoffmenge.

Die Methode ist von ihnen nur bei den alkylierten Wasserstoffperoxyden angewandt worden.

4. *Die bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen entstehenden Peroxyde sind äußerst unbeständig.* Sie zerfallen alsbald nach ihrer Bildung unter Selbstoxydation, so daß bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach den unter 1 bis 3 geschilderten Methoden stets zu geringe Werte gefunden werden. Engler und Weißberg setzen der zu autoxydierenden Substanz schon während der Einwirkung des Sauerstoffes eine dem Gehalt nach bekannte Lösung von indigsulfosaurem Natrium hinzu. Dieses ist an sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff beständig, wird aber durch den Peroxydsauerstoff in das farblose Isatin übergeführt. Das Verhältnis des von der Substanz bis zur Entfärbung des Indigos benötigten Sauerstoffs zu der vom Indigo verbrauchten Quantität gestattet dann einen Rückschluß auf den Gehalt des gebildeten Peroxyds an aktivem Sauerstoff.

Engler und Weißberg[3]) beschreiben hierzu folgende Versuchsanordnung.

In einem mit einer engen Mündung versehenen Kolben von 300 ccm, der durch einen dickwandigen Schlauch mit einer Quecksilberbürette und einem Niveaurohr verbunden ist, werden 1 ccm der zu autoxydierenden Substanz und 50 ccm einer $^1/_{100}$ norm. neutralen indigosulfosauren Natriumlösung nebst je 5—10 ccm verdünnter H_2SO_4 und 50% Essigsäure gegeben. Man läßt alsdann unter wiederholtem Schütteln und zeitweisem Ausgleichen des Quecksilbers so lange stehen, bis der Indigo gerade entfärbt ist. Es wird alsdann die Menge des verbrauchten Sauerstoffs abgelesen und mit der vom Indigo aufgenommenen, wie oben angegeben, in Vergleich gestellt.

---

[1]) v. Pechmann und Vanino, Ber. 27, 1510 (1894).
[2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. 33, 3390 (1900).
[3]) Engler und Weißberg, Ber. 33, 1092 (1900).

b) Bestimmung des aktiven Sauerstoffs von Säurehydroperoxyden, Säureperoxyden und Wasserstoffperoxyd nebeneinander.

Säureperoxyde und H_2O_2 reagieren nicht momentan mit Kaliumjodid, dagegen setzen die Säurehydroperoxyde sofort Jod in Freiheit. Liegt nun ein Gemisch von Peroxyd, Hydroperoxyd und H_2O_2 vor, in dem das Peroxyd von relativer Beständigkeit ist, so kann nach Clover, Houghton[1]) die Menge des Hydroperoxyds durch Titration des im Augenblick der Zugabe der Kaliumjodidlösung ausgeschiedenen Jods bestimmt werden. Der Umsatz muß in einer von Mineralsäure freien Lösung vor sich gehen. Ein Überschuß von KJ ist am besten zu vermeiden. Um die Dauer der Einwirkung des Kaliumjodids auf das Peroxyd vom Moment der Zugabe bis zur vollendeten Titration zu beschränken, wird die Ausführung eines Vorversuchs empfohlen.

Das Wasserstoffperoxyd läßt sich nach Versuchen der genannten Autoren in einer Peroxydlösung durch Permanganat titrieren, wenn ein großer Überschuß von Schwefelsäure vorhanden und die Lösung stark verdünnt ist. Der Gehalt ihrer titrierten Lösung an H_2SO_4 betrug etwa $1^1/_2-2$ Normal. Das Acylperoxyd ist schließlich indirekt durch Ermittlung des Totalgehalts der Lösung an aktivem Sauerstoff und Abzug der für H_2O_2 und Säurehydroperoxyde gefundenen Werte zu bestimmen.

Diese Methode kann natürlich auf die Untersuchung eines Gemisches von Acylhydroperoxyd und Acylperoyd bei Ausschluß von H_2O_2 eine sinngemäße Anwendung finden. Sie ist von Clover, Houghton zur Beobachtung des Zerfalls von Acetylperoxyd in Wasserstoffperoxydlösung ausgearbeitet worden.

Darstellung der Peroxyde.

Als Hilfsmittel zur Peroxyddarstellung haben 1. Wasserstoffperoxyd, 2. Bariumsuperoxyd, 3. Carosche Säure, 4. Natriumsuperoxydhydrat, 5. Ozon und 6. gewöhnlicher Sauerstoff Anwendung gefunden. Außerdem wurde 7. das Auftreten von Peroxyden bei der Spaltung gewisser Ozonide beobachtet. (Siehe Spaltung der Ozonide S. 404.)

Die ein- oder beiderseitig alkylierten Derivate des H_2O_2 gewinnt man durch Ersatz der Wasserstoffatome mittels Methyl- oder Äthylsulfat[2]) in alkalischer Lösung

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!SO_4 = \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OCH_3 \end{matrix} + H_2SO_4.$$

Die Acylperoxyde bilden sich in schwankenden Ausbeuten beim Zusammenbringen der oben unter 1 bis 4 aufgeführten Substanzen mit Säureanhydriden oder Chloriden. Die letzteren werden besonders zur Darstellung der aromatischen Peroxyde benutzt.

$$2\begin{matrix} R\cdot CO \\ R\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + BaO_2 = \begin{matrix} R\cdot CO\cdot O \\ | \\ R\cdot CO\cdot O \end{matrix} + (RCOO)_2Ba$$

$$2\,RCOCl + BaO_2 = \begin{matrix} RCOO \\ | \\ RCOO \end{matrix} + BaCl_2$$

---

[1]) Clover und Houghton, Amer. J. 32, 55 (1904).

[2]) Baeyer und Villiger, B. 33, 3387 (1900) und B. 34, 739 (1901).

Aus ihnen gehen durch Hydrolyse I, Behandlung mit Natriumäthylat[1]) II oder Natronlauge[2]) III die wenig beständigen Persäuren hervor.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} R\cdot COOH \\ + \\ R\cdot COOOH \end{matrix} \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} ONa \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} R\cdot COOONa \\ + \\ R\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\text{III}\quad \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} R\cdot COONa \\ \\ R\cdot COOOH \end{matrix}$$

Diese können ihrerseits wieder mit Säureanhydriden oder Chloriden Peroxyde regenerieren[3]).

$$R\cdot COOOH + O\left\langle\begin{matrix} OCR \\ OCR \end{matrix}\right. = \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + R\cdot COOH$$

$$R\cdot COOOH + R\cdot COCl = \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + HCl$$

Die Persäuren entstehen auch intermediär bei der Autoxydation von Aldehyden[4]):

$$R\cdot CHO + O_2 = \left(RCH\left\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\rangle O\right) = R\cdot COOOH.$$

Wenn bei dem Prozeß ein Säureanhydrid zugegen ist, bilden sich nach dem vorher Gesagten Peroxyde[5]).

Die Dialdehydperoxyde[6]) oder Peroxydhydrate[5]) entstehen bei Einwirkung von hochprozentigem H_2O_2 oder Caroscher Säure auf Aldehyde.

$$2\,R\cdot CHO + H_2O_2 = R\cdot CH\left\langle\begin{matrix} O - O \\ OH \quad HO \end{matrix}\right\rangle HC\cdot R$$

$$2\,R\cdot CHO + 2\,H_2O_2 = R\cdot CH\left\langle\begin{matrix} O - O \\ O - O \end{matrix}\right\rangle CH\cdot R + 2\,H_2O$$

Das am besten bekannte Ketoperoxyd, das Acetonsuperoxyd, wird bei Einwirkung von H_2O_2 als Triperoxyd[7]) oder von Caroscher Säure als Diperoxyd[7]) gewonnen.

$$(CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix} O - O \\ O - O \end{matrix}\right\rangle C(CH_3)_2$$

$$\begin{matrix} & & (CH_3)_2 & & \\ & & C & & \\ & O & & O & \\ O & & & & O \\ (CH_3)_2\,C & - O - & & - O - & C\,(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Das Diperoxyd entsteht auch häufig bei Spaltung von Ozoniden, die die Gruppe

---

[1]) Clover und Richmond, Amer. 29, 181 (1903).
[2]) Baeyer und Villiger, B. 33, 1569 (1900).
[3]) Baeyer und Villiger, B. 33, 1581 (1900); Clover und Richmond, Amer. 29, 181 (1903).
[4]) Baeyer und Villiger, B. 33, 1581 (1900).
[5]) Nef, Ann. 298, 284 (1897). [6]) Baeyer und Villiger, B. 33, 2479 (1900).
[7]) Baeyer und Villiger, B. 33, 858 (1900); Wolffenstein, B. 28, 2265 (1895).

$$(CH_3)_2 \cdot C - C< \quad \text{(O—O—O bridge)}$$

besitzen. Auf gleiche Weise wird aus dem Kautschukozonid ein Ketoaldehydperoxyd, das Lävulinaldehydperoxyd [1]),

$$CH_3 > C - CH_2 \;\; O \; O \;\; CH_2 \;\; O \; O \;\; C$$

gebildet. Die Monoaldehydperoxyde [2]) entstehen bei der direkten Einwirkung von hochprozentigem Ozon auf Aldehyde. Sie treten auch gelegentlich bei der Spaltung [3]) von Ozoniden auf.

Die Peroxyde der ungesättigten Körper wurden bis jetzt ausschließlich durch direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf den entsprechenden Körper oder seine Lösung dargestellt.

$$:C:C: + O_2 = :\overset{O-}{C}-\overset{O}{C}:$$

Beispiele.

a) Darstellung von Peroxyden mittels H_2O_2.

Mittels H_2O_2 konnten Repräsentanten sämtlicher Klassen von Peroxyden mit Ausschluß der Monoaldehyd- und Autoxydationsperoxyde erhalten werden. Die Darstellung ist in den meisten Fällen äußerst einfach. Die Peroxyde scheiden sich in der Regel beim Schütteln der wäßrigen H_2O_2-Lösung mit den entsprechenden Ausgangsmaterialien kristallinisch ab. Die Konzentration des H_2O_2 richtet sich nach dem einzelnen Fall. Am häufigsten sind Lösungen von 8—10 % verwendet worden. Die Temperatur darf während der Reaktion nicht über 30 ° steigen. Zur Bindung der bei der Gewinnung von Acylperoxyd nebenher entstehenden Säure wird zweckmäßig ein Zusatz von der berechneten Menge Na(OH) gemacht. Günstige Ausbeuten wurden bei den Alkylhydroperoxyden [4]), den Alkylperoxyden [5]), den aromatischen Peroxyden [6]), den Peroxyden der zweibasischen aliphatischen Säuren [7]), der Phtalmonopersäure [8]) und dem trimolekularen Acetonsuperoxyd [9]) verzeichnet.

Darstellung von Aethylhydroperoxyd und Aethylperoxyd [10]). Zur Darstellung von Äthylhydroperoxyd schüttelten Baeyer und Villiger 100 g Diäthylsulfat und 340 g 10,8 %iges H_2O_2 in einer wegen der Sauerstoffentwicklung mit Gasabzugsrohr versehenen Flasche unter allmählicher Zugabe von 345 g 42 %iger Kalilauge solange, bis eine ausgeätherte Probe kein Diäthylsulfat mehr enthielt. Dies war nach etwa 10 Minuten der Fall. Die Temperatur wurde während des Prozesses ständig unter 30° gehalten. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillierten sie die Reaktionsmasse aus dem Ölbade ab. Wenn das Destillat beim Erwärmen fast kein Jod mehr abschied, wurde aufgehört.

---

[1]) Harries, B. 38, 1195 (1905). [2]) Harries u. Langheld, Ann. 343, 345 (1905).
[3]) Harries, B. 42, 446 (1909). [4]) Baeyer und Villiger, B. 34, 738 (1901).
[5]) Baeyer u. Villiger, B. 33, 3387 (1900). [6]) v. Pechmann u. Vanino, B. 27, 1510 (1894).
[7]) Clover u. Houghton, Amer. 32, 55 (1904). [8]) Baeyer u. Villiger, B. 34, 763 (1901).
[9]) Baeyer und Villiger, B. 33, 858 (1900).
[10]) Baeyer und Villiger, B. 34, 738 (1901); B. 33, 3387 (1900).

Das Äthylhydroperoxyd ging zwischen 90 und 100° gemischt mit Wasser und Alkohol über. Nach jodometrischer Bestimmung betrug die Rohausbeute an diesem Punkt etwa 50%. Zur weiteren Konzentration dunsteten sie diese Lösung mit überschüssiger Kalilauge im Vakuum möglichst ein, säuerten dann an und destillierten das Äthylhydroperoxyd über. Das Destillat sättigten sie mit Ammonsulfat, ätherten aus und trockneten den Auszug mit Natriumsulfat. Der beim Abdunsten des Äthers verbleibende Rest sott bei 47—49° unter 100 mm und enthielt 81,7% Äthylhydroperoxyd. Der Rest war Alkohol, der sich nicht entfernen ließ.

Bei Anwendung von 210 g Diäthylsulfat, 250 g 12%igem H_2O_2 und 360 g 50%iger Kalilauge entsteht auf gleichem Wege **Aethylperoxyd**[1]) in einer Ausbeute von 50%. Die Verarbeitung stellte sich wesentlich einfacher, da Äthylperoxyd in Wasser ziemlich schwer löslich ist und bei 63—64° unter gewöhnlichem Druck siedet. Das Schütteln wurde unterbrochen, sobald kein H_2O_2 mehr vorhanden war. Die Trennung vom überschüssigen Diäthylsulfat erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Darstellung von Benzoylperoxyd[2]). 100 g käufliches 10%iges H_2O_2 werden so lange mit der nötigen Menge Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr vermehrt und der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Das abfiltrierte Superoxyd wird aus kochendem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert oder nach Baeyer und Villiger[2]) durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol. Ausbeute 70%. Schmelzpunkt unscharf bei 106—108°.

Darstellung von Bernsteinsäureperoxyd[3]). 10 g Bernsteinsäureanhydrid werden allmählich unter Schütteln in 25 ccm von 7,5%igem H_2O_2 eingetragen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 30° steigen. Die Reaktion ist nach etwa 25 Minuten beendet. Das abgeschiedene Produkt wird darauf abfiltriert, verschiedentlich mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 7,5 g. Schmelzpunkt 128° unter Zersetzung.

Darstellung von Phtalmonopersäure[4]). 50 ccm käufliches H_2O_2 (5 Mol.) werden nach Zugabe von 3,7 ccm 20%iger Natronlauge unter Eiskühlung mit 1 g Phtalsäureanhydrid geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Masse wird auf gefrorene verdünnte Schwefelsäure gegeben und ausgeäthert. Nach Waschen des Äthers mit konzentrierter Ammonsulfatlösung zur Entfernung des H_2O_2 und Trocknen mit Natriumsulfat wird im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand erstarrt kristallinisch, enthält aber etwas Phtalsäure.

Darstellung von hochprozentigem H_2O_2[5]). Nach Wolffenstein muß käufliches H_2O_2, um zur Darstellung von hochkonzentriertem H_2O_2 geeignet zu sein, folgende Bedingungen erfüllen. Es muß frei sein

1. von alkalisch reagierenden Verbindungen,
2. von jeder Spur von Schwermetallen,
3. von festen Körpern jeder Art, auch indifferenten, wie Staub.

Durch einfaches Eindunsten im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur kann ein diesen Ansprüchen genügendes H_2O_2 auf 40—50% konzentriert werden. Zur weiteren Steigerung des Gehalts wird mit Äther extrahiert, der fast nur H_2O_2 löst. Die Konzentration steigt hierdurch auf ca. 70%. Mittels wiederholter fraktionierter Destillation im Vakuum läßt sich dann aus diesem 99% H_2O_2 darstellen. Es siedet bei 81—85° unter 68 mm Druck. Zu der Darstellung sind neue Gefäße zu verwenden, da Kratzer bereits den Zerfall des H_2O_2 katalytisch beschleunigen.

Es ist mit äußerster Vorsicht zu arbeiten, da leicht Explosionen eintreten.

b) Darstellung von Peroxyden mittels Bariumperoxyd.

Das Bariumperoxyd ist zuerst von Brodie[6]) zur Darstellung von Acylperoxyden verwandt worden. Sein Verfahren wurde von Clover und Richmond[7]) verbessert. Es liefert gute Ausbeuten an aliphatischen Acylperoxyden.

---

[1]) Baeyer u. Villiger, B. 27, 1510 (1894). [2]) Pechmann u. Vanino, B. 27, 1510 (1894).
[3]) Clover u. Houghton, Amer. 32, 55 (1904). [4]) Baeyer u. Villiger, B. 34, 763 (1901).
[5]) Wolffenstein, B. 27, 3307 (1897). [6]) Brodie, Ann. Suppl. 3, 200.
[7]) Clover und Richmond, Amer. 29, 182 (1903).

Darstellung von Acetylperoxyd nach Clover und Richmond[1]. 22,5 g reines BaO_2 werden unter Kühlung einige Minuten mit 30 ccm käuflichem H_2O_2 geschüttelt und diese Aufschlämmung während 5 Minuten in eine Lösung von 20 g Essigsäureanhydrid in 100 ccm Äther eingetragen. Darauf wird die Reaktionsmasse unter Kühlung mit Eis etwa 5 Minuten bis zum Verschwinden des BaO_2 geschüttelt. Der abgetrennte Äther wird getrocknet und im Vakuum bis auf eine kleine Menge eingedampft. Diese wird in Ligroin gegeben, woraus sich das Peroxyd bei starker Kühlung kristallinisch abscheidet. Ausbeute .8 g = 76 %. Von einem vollständigen Abdunsten des Äthers wird abgeraten, da dabei leicht Explosionen eintreten. Es kann auch weniger reines BaO_2 benutzt werden, wenn ein entsprechender Überschuß genommen wird.

Darstellung von Bariumsuperoxyd. Siehe H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorg. Experim. Chemie, S. 94.

c) Darstellung von Peroxyden mittels Caroscher Säure[2].

Die Carosche Säure ist von Baeyer und Villiger zur Darstellung von Acetondiperoxyd[2] und Aldehydperoxyden[3] benutzt worden. Die Anwendung erhellt aus folgenden Beispielen.

Darstellung von Dichloralperoxyd[3]. 5 g Chloral werden zu einer kalten Mischung von 10 g Kaliumpersulfat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure gegeben und stehen gelassen. Nach drei Stunden gießt man den entstandenen Kristallbrei auf Eis und äthert aus. Die beim Abdampfen des Äthers im Vakuum verbleibende Masse wird zur Entfernung von Chloralhydrat mit Wasser verrieben und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit möglichst wenig Äther aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Alsdann wird es aus warmem Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 122°.

Darstellung von Benzaldehydsuperoxyd[4]. 50 g 2,6 %ige H_2O_2 werden mit 50 g Alkohol und 200 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und unter Kühlung 7,5 g Benzaldehyd hinzugegeben. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung. Später scheiden sich Kristalle ab. Diese werden abfiltriert und nach Waschen mit Wasser und Alkohol aus Chloroform mit Methylalkohol gefällt. Schmelzpunkt 202° unter Zersetzung.

Darstellung der Caroschen Säure. Vgl. 2. Bd. 39 u. 68.

d) Darstellung von Peroxyden mittels Natriumsuperoxydhydrat.

v. Pechmann und Vanino[5] und Vanino und Thiele[6] haben mit Natriumsuperoxydhydrat hochmolekulare Peroxyde von zweibasischen Säuren erhalten. Sie geben für die Anwendung und Darstellung des Reagenzes folgende Vorschrift:

Das als Ausgangsmaterial bestimmte Säurechlorid wird unter starker Kühlung in die Lösung der berechneten Menge Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser eingetragen oder das in einer 10 % Natriumacetat aufgenommene Natriumsuperoxydhydrat wird allmählich zu der berechneten Menge Säurechlorid gegeben.

Das nötige **Natriumsuperoxydhydrat** erhält man durch Eingießen von 10 % H_2O_2 in die Auflösung einer berechneten Menge Natrium in der vierfachen Menge Alkohol. Trocknes weißes Pulver.

e) Darstellung von Persäuren aus Peroxyden.

Zu der Persäure[7] kann man durch Aufspaltung der Peroxyde mittels Natriumäthylat gelangen[7].

Darstellung von Benzoylhydroperoxyd[7]. Die ätherische Lösung von Dibenzoylperoxyd wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Es scheidet sich das Natriumsalz der Persäure ab, während Benzoësäureester in Lösung bleibt. Der Äther wird mit der

---

[1] Clover u. Richmond, Amer. 29, 182 (1903). [2] Baeyer u. Villiger, B. 33, 124 (1900).
[3] Baeyer und Villiger, B. 33, 2479 (1900). [4] B. 33, 479 (1900).
[5] v. Pechmann u. Vanino, B. 27, 1510 (1897). [6] Vanino u. Thiele, B. 29, 1724 (1899).
[7] Baeyer und Villiger, B. 33, 1569 (1900).

zur Aufnahme gerade nötigen Menge Wasser geschüttelt. Die mehrfach mit reinem Äthe ausgezogene Lösung wird angesäuert und die Persäure mit Chloroform aufgenommen. Nac dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform im CO_2-Strom im Vakuum abgedunste Der Rückstand kristallisiert, enthält aber etwas Benzoësäure.

f) Darstellung von Monoperoxyden.

Die Monoperoxyde der Ozonide werden in Gemeinschaft mit diesen ab gehandelt (S. 399). Monoaldehydperoxyde [1]) erhält man durch direktes Ein leiten von hochprozentigem Ozon in den Aldehyd.

g) Autoxydation.

Autoxydationserscheinungen unter Bildung von Peroxyden wurden bishe nur bei ungesättigten Körpern und Aldehyden beobachtet. Zur Autoxydatio werden die Substanzen auf eine große Oberfläche verteilt der Luft ausgeset oder für sich bez. in Lösung mit Sauerstoff so lange geschüttelt, als noch Auf nahme erfolgt. Die einzigen Peroxyde ungesättigter Körper, welche bis her im Zustande chemischer Reinheit erhalten wurden, sind die von Engle und Weißberg [2]) dargestellten Fulvenperoxyde. Die Peroxyde der Al dehyde können nicht direkt isoliert werden, lassen sich aber durch Zugab von Säureanhydriden abfangen, wobei Acylperoxyde [3]) entstehen.

Autoxydation unter gleichzeitiger Spaltung des Peroxyds wurd von Harries und Stähler [4]) beim Schütteln von Karvon mit wäßriger Barium hydroxydlösung in Luft und von Wallach [5]) bei Schütteln von β-Phellandre mit Wasser in Sauerstoffatmosphäre festgestellt.

Darstellung von Dimethylfulvenperoxyd [4]). Dimethylfulven wird in eine 5—7 %igen Benzollösung mit Sauerstoff oder Luft geschüttelt, so lange wie noch etwa aufgenommen wird, was ungefähr vier bis sechs Tage dauert. Der entstandene Niederschla wird darauf abgesaugt oder besser das Ganze mit Äther gefällt. Der abfiltrierte und an de Luft getrocknete Oxydationskörper ist ein weißes Pulver.

Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid [3]). 8 g Benzaldehyd, 16 g Anhydrid und 200 g Sand werden in vier Schalen zu gleichen Teile vier Tage lang bei diffusem Licht der Luft ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird ausge äthert und der Äther im Vakuum verdampft. Zur Entfernung der Nebenprodukte (Benzoyl acetyloxyd und Benzylidenacetat) wird das Rohöl mit der zwei- bis dreifachen Menge kon zentrierter Salpetersäure durchgeschüttelt. Nach zehn Minuten wird in viel Wasser gegosse mit Äther aufgenommen und dieser nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen mi Kalziumchlorid verdampft. Der Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 9,85 g

---

[1]) Harries und Langheld, Ann. 343, 345 (1905).

[2]) Engler und Weißberg, Kritische Studien usw., S. 82.

[3]) Nef, Ann. 298, 284 (1897). Siehe auch Freer und Novy, Amer. 27 (1902).

[4]) Harries u. Müller, Ann. 330, 216, 266 (1902). Siehe auch Engler u. Weiß berg l. c. S. 192.

[5]) Wallach, Ann. 343, 30 (1905).

Ozonide

bearbeitet von

Dr. K. Langheld,

Assistenten am chemischen Institut der Universität Kiel.

(Mit 4 Abbildungen.)

Ozon kann auf organische Substanzen in zweifacher Weise einwirken, ntweder rein oxydierend oder unter Bildung von Sauerstoffadditionsprodukten, ie den Ozoniden und Peroxyden.

Untersuchungen über die oxydativen Eigenschaften des Ozons liegen unter nderen von Schönbein[1]), Otto[2]), Besson[3]), v. Gorup-Besanez[4]) und [arries[5]) vor. Anlagerungskörper wurden zuerst von Berthelot[6]) bei der zonisation von Äther, dann von Houzeau[7]), Renard[8]) und Diekhoff[9]) bei ehandlung von Benzol und Toluol mit Ozon erhalten. Diekhoff beobachtet ußerdem, daß sich das Benzolderivat mit Wasser zersetzt, wobei Ameisensäure nd Kohlensäure entsteht. Eine ähnliche Aufteilung, aber ebenfalls ohne Klarellung des eigentlichen Vorgangs, stellten Otto[10]) und Trillat[11]) bei der xydation von Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette fest. Sie gewannen is Isoeugenol (I) Vanillin (II) und aus Isosafrol (III) Piperonal (IV).

$CH{=}CH\,CH_3$ / OCH_3 / OH (I) ⟶ II (CHO / OCH_3 / OH)

III ($CH{=}CH\,CH_3$ / O — CH_2 — O) ⟶ IV (CHO / O — CH_2 — O)

arries[12]) hat dann nachgewiesen, daß diese Spaltungserscheinungen die rhergehende Addition von Ozon zur Vorbedingung haben. Er zeigte, daß *unsättigte Substanzen ein Molekül Ozon unter Bildung von Ozoniden anlagern id daß diese sich durch geeignete Mittel unter gleichzeitiger Aufteilung des rundstoffs spalten lassen.* So zerfallen die Äthylenderivate bei Behandlung

[1]) Schönbein, J. pr. 66, 282 (1855). [2]) Otto, A. ch. [7] 13, 110 (1898).
[3]) Besson, C. r. 118, 1347 (1894). [4]) v. Gorup-Besanez, A. 110, 86 (1855).
[5]) Harries, B. 36, 1933 (1903); Harries und Langheld, H. 51, 373 (1903).
[6]) Berthelot, C. r. 92, 895 (1881). [7]) Houzeau, C. r. 76, 572 (1873).
[8]) Renard, C. r. 120, 1177 (1895).
[9]) Diekhoff, Habilitationsschrift, Karlsruhe (1891).
[10]) Otto, A. ch. [7] 13, 120 (1898); Otto und Verley, D.R.P. 97620.
[11]) Trillat, C. r. 113, 323 (1901); Mon. scient. 1898, 351.
[12]) Harries, A. 343, 311 (1905).

mit Wasser in Aldehyde und Ketone neben den entsprechenden Säuren und Peroxyden, wie es in den nachstehenden Formeln zum Ausdruck kommt.

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} >C-C< \\ |\qquad| \\ O-O \\ \diagdown O \diagup \end{array} + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{c} >C-C< \\ |\qquad| \\ O-O \\ \diagdown O \diagup \end{array} = >C{<}{}_{O-O}\!\diagup + OC<$$

$$\text{III}\quad \begin{array}{c} >C-C{<}^{H} \\ |\qquad| \\ O-O \\ \diagdown O \diagup \end{array} = >CO + -COOH$$

In Nutzanwendung dieser Vorgänge konnte Harries eine Reihe empfindlicher, bisher noch nicht bekannter Aldehyde, wie das Methylglyoxal [1]), den Mesoxaldialdehyd [1]) und den Halbaldehyd der Glutarsäure [2]), isolieren und die Konstitution der verschiedensten ungesättigten Körper, unter ihnen des Kautschuks [3]) und der Guttapercha [4]), festlegen.

Die seitherigen Erfahrungen mit der Methode lassen sich in folgender Weise zusammenfassen.

A. Bildung und Spaltung der mit Ozon erhaltenen Sauerstoffadditionsprodukte organischer Körper.

a) Bildung.

Alle Kohlenstoffdoppelbindungen, soweit sie aliphatischer Natur sind, scheinen einschließlich der Aethylenbindungen in Seitenketten und hydrierten Ringen die gleiche Verwandtschaft zum Ozon zu besitzen und es schnell und quantitativ zu addieren.

Die hydroaromatischen Körper [5]) *bilden neben dem normalen Ozonid noch ein sauerstoffreicheres Produkt. Auch aromatische Kernbindungen können mit Ozon in Reaktion gebracht werden.* So wurde ein Benzol- [6]) Toluol- [6]) und Mesitylen-Triozonid [6]) erhalten. Die Anlagerung geht aber nur schwierig vor sich und gute Ausbeuten konnten nie erhalten werden. Das Additionsvermögen wird außerdem durch die jeweiligen Substituenten in noch unbekannter Weise wesentlich modifiziert und in manchen Fällen gänzlich aufgehoben [7]). Anilin [8]) wird zum Beispiel ohne vorhergehende Ozonidbildung tiefgehend verändert. *Benzolderivate mit ungesättigten Seitenketten*, wie das Phenylbuten [9]), lagern nur an der Äthylenbindung an. *Mehrkernige Benzol*

[1]) Harries und Türk, B. 38, 1630 (1905).
[2]) Harries und Tank, B. 41, 1701 (1908).
[3]) Harries, B. 38, 1195 (1905). [4]) Harries, B. 38, 3985 (1905).
[5]) Harries und Neresheimer, B. 39, 2846 (1906).
[6]) Harries und Weiß, A. 343, 369 (1905); vgl. auch Houzeau, Renard und Dieckhoff l. c. [7]) Harries und Weiß, A. 343, 338 (1905).
[8]) Harries und Weiß, A. 343, 338 (1905).
[9]) Harries und de Osa, B. 37, 824 (1904).

abkömmlinge, wie Naphtalin [1], verhalten sich Ozon gegenüber ähnlich, wie es Bamberger [2]) für die Reduktion festgestellt hat. Naphtalin addiert daher nur zwei Moleküle Ozon.

Ungesättigte Aldehyde, Ketone und Säuren [3]) sättigen zunächst regelrecht ihre doppelten Bindungen ab und lagern außerdem noch ein Atom Sauerstoff an die Karbonylgruppe an unter Bildung von Ozonidperoxyden.

$$\begin{array}{l} >C - C - (CH_2)_x - C - \\ \quad\; | \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \quad O - O \qquad\qquad\quad\;\; O \\ \quad\;\; \diagdown O \diagup \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; O \end{array}$$

Außer bei den Äthylenderivaten wurde *Sauerstoffaddition unter dem Einfluß von Ozon auch bei dreifach ungesättigten Körpern* [4]) *und bei Aethyläther* [5]) beobachtet. Die Konstitution des Ätherozonprodukts ist noch völlig ungeklärt. Von Ozoniden der Acetylenderivate sind bisher zwei bekannt, das Phenylpropiolsäure- und das Stearolsäureozonid. Aus der Gewichtszunahme der Säuren bei der Ozonisation schließt Harries, daß sie wie die einfach ungesättigten Substanzen ein Molekül Ozon addieren. Bei der Spaltung mit Wasser liefern sie ausschließlich Säuren. Harries erklärt den Teilungsprozeß durch folgende Gleichung.

$$\begin{array}{l} -C = C - + H_2O = -COOH + -COOH \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad O - O \\ \quad\; \diagdown O \diagup \end{array}$$

b) Spaltung.

Was die *Spaltbarkeit der Ozonkörper* anbelangt, so beschränkt sich unsere Kenntnis eigentlich ausschließlich auf die Zersetzung durch Behandlung mit Wasser. Diese konnte bei der Mehrzahl der Ozonide mit Erfolg in Anwendung gebracht werden. Es ist aber bis jetzt noch nicht möglich, den Spaltungsverlauf zugunsten eines der drei denkbaren Prozesse zu beeinflussen oder ihn auch nur vorauszusagen. Meist finden alle drei nebeneinander statt. Die Ozonidperoxyde [6]) sind wie gewöhnliche Ozonide zu behandeln, da der Peroxydsauerstoff [7]) leicht abgegeben wird und das Resultat durch ihn in der

[1]) Harries und Weiß, A. 343, 369 (1905).
[2]) Bamberger, Ann. 257, 1 (1890); Bamberger und Langheld, B. 23, 1124 (1890).
[3]) Harries und Langheld, A. 343, 345 (1905).
[4]) Harries, B. 40, 4907 (1907).
[5]) Harries, Ann. 343, 375 (1905); Berthelot, C. r. 92, 895 (1881).
[6]) Harries und Langheld, A. 343, 345 (1905).
[7]) Harries nnd Thieme, B. 39, 2844 (1906).

Regel nicht gestört wird. Eine Reihe von Ozoniden vorzüglich hydroaromatische Natur [1]) liefert bei der Wasserzersetzung hinsichtlich der Ausbeute unbefriedigend Resultate, so daß in einigen Fällen andere Spaltungsmethoden versucht wurden. Brauchbare Ergebnisse sind bei Kochen mit verdünntem Alkali [2]), Reduktion mi Aluminiumamalgam [3]), Erwärmen mit Eisessig [4]) und mittels trockener Destillation bei gewöhnlichem [5]) oder vermindertem [6]) Druck erhalten worden. Für di Ozonide einiger zyklischer Kohlenwasserstoffe [7]) ist die Zersetzungs geschwindigkeit von Harries und v. Splawa-Neymann be stimmt worden.

B. Ozon als Oxydationsmittel.

Ozon oxydiert wäßrige Lösungen von ein- oder mehrwertigen Alkoholen und Aldehyden zu den entsprechenden Ketonen, Aldehyden bez. Säuren. So wird aus Methylalkohol Formaldehyd und Ameisensäure [8]), aus Dulcit [9]) und Mannit [9]) Galaktose bez. Glukose und Fruktose erhalten. Der Oxydations vorgang verläuft aber verhältnismäßig langsam, wenn man ihn mit der Reaktions geschwindigkeit zwischen Ozon und doppelten Bindungen vergleicht. Die Ein leitungsdauer muß hierbei auf ungefähr das Vierfache erhöht werden. Amine [10] in salzsaurer Lösung sind gegen Ozon beständig. Auch die aliphatischen Amino säuren und Säureamide [9]) werden in Wasser von ozonisiertem Sauerstoff nich angegriffen. Aromatische Aminosäuren [9]) werden dagegen tiefgehend in noc unbekannter Weise verändert.

C. Oxydationswirkung des Ozons bei gleichzeitiger Ozonidbildung.

Unter Berücksichtigung des vorhergehenden Abschnitts wird bei de Überführung von ungesättigten Aldehyden oder Alkoholen in die entsprechende Ozonide mit der Oxydation der Aldehyd- oder Alkoholgruppen zu rechnen sei Im allgemeinen wird diese aber nur einen kleinen Umfang einnehmen. Harrie und Himmelmann [11]) konnten z. B. bei der Ozonisation von Zitral in keine Falle die Bildung der entsprechenden Säure beobachten.

D. Grenzen der Ozonmethode.

Wie allen anderen Verfahren sind auch der Ozon methode gewisse Grenzen in ihrer praktischen Anwendun

[1]) Harries und Neresheimer, B. 39, 2846 (1906); B. 41, 38 (1908).
[2]) Harries und Neresheimer, B. 41, 38 (1906).
[3]) Harries und Neresheimer, B. 41, 38 (1906).
[4]) Harries und v. Splawa-Neymann, B. 42, 696 u. 879 (1909).
[5]) Harries, B. 39, 3728 (1906); Semmler, „Ätherische Öle", Chaim Rimpe Inaug.-Diss. Berlin (1906).
[6]) Harries und Neresheimer, B. 41, 38 (1908).
[7]) Harries und v. Splawa-Neymann, B. 41, 3552 (1908).
[8]) v. Gorup-Besanez, Ann. 110, 86 (1855); Harries, B. 36, 1933 (1903).
[9]) Harries und Langheld, H. 51, 373 (1907).
[10]) Harries und Reichard, B. 37, 612 (1904).
[11]) Harries und Himmelmann, B. 40, 2823 (1907).

gezogen. Sie werden durch das Additionsvermögen der einzelnen Stoffe gegen Ozon, die Spaltbarkeit ihrer Ozonide und die Beständigkeit der sonst noch in ihrem Molekül vorhandenen Atomgruppen gegen ozonisierten Sauerstoff bestimmt. Wann und unter welchen Bedingungen die Anwendung der Ozonmethode Erfolg verspricht, läßt sich kaum annäherungsweise sagen, da die Ozonide auch der gleichen Körperklasse häufig große Differenzen in ihrem Verhalten zeigen und auch die Trennung der Spaltstücke in jedem Falle andere Anforderungen stellt. Jedes Ozonid verlangt eine mehr oder weniger individuelle Behandlung und eine gewisse Vertrautheit mit den technischen Schwierigkeiten der Methode.

E. Allgemeine Eigenschaften der Ozonide.

Ozonide kristallinischer Struktur, wie das Phenylpropiolsäureozonid [1]) und das Zyklohexenozonid [2]), wurden bisher nur wenige erhalten. Die meisten Ozonide sind vielmehr dicke Öle, glasige, farblose Sirupe oder feste amorphe Körper von meist stechendem Geruch. Einige, wie das 1-Phenylbuten-2-ozonid [3]), das Propylen- [4]) und Hexylenozonid [5]), lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Mehrzahl wird von allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin mehr oder weniger leicht aufgenommen. Man kennt aber auch sehr schwer lösliche Ozonide, wie das Pinenozonid [6]) und das Zyklooktadiendiozonid [7]), die von allen Solvenzien nur in sehr geringer Menge gelöst werden. In Wasser sind fast alle Ozonide schwer löslich. Sie sind im allgemeinen höchst unbeständige Stoffe, die sich häufig schon beim Stehen ohne äußeren Anlaß explosionsartig zersetzen. Das Toluol- [8]) und Mesitylenozonid [9]) zerfällt bereits bei 0°. Andere, wie das Zitralozonid [10]), sind verhältnismäßig lange ohne Veränderung haltbar. Eine Regel für die Stabilität der Ozonide aufzustellen, ist bis jetzt unmöglich. Es ist bei Untersuchung eines neuen Ozonkörpers unerläßliche Bedingung, erst an einer kleinen Probe (1—2 g) sein Verhalten in dieser Hinsicht zu studieren, da nur auf diese Weise ein Schutz gegen unvorhergesehene Explosionen möglich ist.

F. Reaktionen der Ozonide.

1. Alle Ozonide scheiden Jod aus Jodkalium aus, bleichen Indigo und entfärbten Permanganat.

2. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzen sie sich häufig explosionsartig unter Verkohlung.

3. Beim Kochen mit Wasser bilden sie in der Regel Wasserstoffsuperoxyd, das mittels der Chromsäure- oder Titansäure-

---

[1]) Harries, B. 40, 4905 (1907).
[2]) Harries und v. Splawa-Neymann, B. 41, 3555 (1908).
[3]) Harries und de Osa, B. 37, 842 (1904).
[4]) Harries und Haeffner, B. 41, 3098 (1908).
[5]) Harries und Neresheimer, B. 41, 38 (1908).
[6]) Harries, B. 41, 674 (1908).
[7]) Harries und Weiß, A. 343, 370 (1905).
[8]) Harries und Weiß, A. 343, 370 (1905).
[9]) Harries und Himmelmann, B. 40, 2823 (1907).

probe (S. 386) leicht nachzuweisen ist. Eine Ausnahme hiervon machen die Sauerstoffadditionsprodukte des Benzols und seiner Homologen [1]), wie auch wahrscheinlich die der dreifach ungesättigten Körper [2]). Ein gleiches Verhalten zeigt auch das Zyklooktadiendiozonid [3]). Ebenso konnte in Fällen, wo bei der Spaltung starke Peroxydbildung wie beim Phorondiozonid [4]), auftritt, das Entstehen von H_2O_2 nicht beobachtet werden. Unter den Zersetzungsprodukten befinden sich außerdem bei der Mehrzahl der Untersuchungen Aldehyde, die der wäßrigen Lösung reduzierende Eigenschaften verleihen und sich mittels Fehlingscher Lösung oder fuchsinschwefliger Säure nachweisen lassen. Die Probe versagt, wenn nur Ketone gebildet werden oder Ozonide von Acetylenderivaten [2]) vorliegen, die bei der Spaltung mit Wasser ausschließlich Säuren liefern.

G. Darstellung der Ozonide.

a) Ozonisation.

Um einen Stoff mit Ozon in Reaktion zu bringen, kann man ihn entweder direkt oder seine Lösung bezüglich Aufschlemmung in indifferenten Solvenzien mit ozonisiertem Sauerstoff behandeln. Von der Ozonisation einer Substanz ohne Lösungsmittel ist im allgemeinen abzuraten. Sie verläuft nur bei Ozonisation kleiner Mengen (bis zu 5 g) sicher quantitativ, da bei fortschreitender Ozonidbildung die Masse immer dickflüssiger und zäher wird und leicht Teile des Ausgangskörpers der Reaktion entzieht. Bei der Untersuchung des Zitrals [5]) wurde überdies beobachtet, daß die Verbindung bei direkter Behandlung weniger Ozon als ihr nach ihrer Konstitution zukommt, addiert, aber in Lösung ein normales Ozonid bildet. Die Methode verbietet sich von selbst bei festen Stoffen, leicht flüchtigen Körpern, die von dem Gasstrom mit fortgerissen werden, und Substanzen, deren Sauerstoffadditionsprodukte bei dieser Behandlung schon während des Einleitens explodieren.

Durch Verwendung von Lösungsmitteln werden diese Übelstände vermieden oder zum mindesten stark eingeschränkt. Als Lösungsmittel für zu ozonisierende Körper sind naturgemäß nur solche Substanzen geeignet, die gegen die Einwirkung von Ozon möglichst beständig sind und sich nachher durch Destillation im Vakuum bei niedriger Temperatur von dem Ozonid leicht trennen lassen. Diese Bedingungen erfüllen in praktisch ausreichender Weise eigentlich nur Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es sei aber darauf hingewiesen, daß bei der Ozonisation in Chloroform [6]) geringe Mengen von Kohlenstoffoxychlorid neben freiem Chlor entstehen, was jedoch nur selten das Resultat störend beeinflussen dürfte. Hierauf ist auch der minimale Chlorgehalt der aus Chloroform gewonnenen Ozonide zurückzuführen.

Außer diesen beiden haben noch vereinzelt Eisessig, Benzol, Hexahydrotoluol [7]), Aceton und Chloräthyl als Lösungsmittel Anwendung gefunden. Eisessig [8]) ist in gewissen Fällen bei gegen Wasser sehr

---

[1]) Harries und Weiß, A. 343, 370 (1905). [2]) Harries, B. 40, 4905 (1907).
[3]) Harries, B. 41, 674 (1908). [4]) Harries und Türk, B. 38, 1634 (1905).
[5]) Harries u. Himmelmann, B. 40, 2823 (1907). [6]) Harries, A. 343, 340 (1905).
[7]) Erdmann, Bedfert und Raspe, B. 42, 1334 (1909).
[8]) Harries und Thieme, B. 39, 2844 (1906).

beständigen Ozoniden brauchbar. Er wird durch Schütteln der mit Äther verdünnten Lösung mit Bikarbonat entfernt. Benzol kann zur Aufnahme solcher Stoffe dienen, die sich besonders leicht und schnell mit Ozon beladen. In anderen Fällen ist die Gefahr der Bildung des äußerst explosiven Benzolozonids zu groß. Aceton darf nur in reinstem Zustande Verwendung finden. Es ist aber auf seine vollständige Entfernung besonders Gewicht zu legen, da es mit seiner Karbonylgruppe leicht zu Trugschlüssen über den Spaltungsverlauf führen kann. Chloräthyl[1]) wurde als Lösungsmittel für das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Propylen benutzt.

Niedrig siedendes Ligroin, das als Lösungsmittel besonders geeignet erscheint, reagiert wohl infolge von Verunreinigungen mit Ozon und kann deshalb nur mit der nötigen Vorsicht Anwendung finden. Für die Wahl des Lösungsmittels lassen sich keine Vorschriften machen. Sie muß auf Grund der Erfordernisse jedes speziellen Falles erfolgen.

Während der Einwirkung des Ozons ist bei explosiven oder leicht zersetzlichen Ozoniden gut mit Kältemischung zu kühlen. Die Explosionsgefahr kann auch durch gleichzeitiges Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes herabgemindert werden.

Die Ozonisationsdauer beträgt bei kleinen Mengen (bis zu 3 g) und direkter Behandlung ca. $1^1/_2$ Stunden pro Gramm. Bei größeren Mengen (bis 10 g) und Anwendung eines Lösungsmittels ist eine völlige Absättigung meist schon nach $^1/_2$ Stunde pro Gramm erreicht. Die Ausnutzung des ozonisierten Sauerstoffs ist überhaupt eine desto bessere, je größer die Quantität des auf einmal verarbeiteten Stoffes ist. Die Oxydationsdauer kann entsprechend herabgesetzt werden. Ein Beispiel hierfür bietet die präparative Darstellung der Azelaïnsäure aus Ölsäure[2]) (s. Beispiele S. 406). Die Ozonidbildung erfolgt quantitativ. Dies geht neben direkten Messungen auch daraus hervor, daß eine große Zahl von Ozoniden bei Verbrennung ohne vorhergehende Reinigung entsprechende Analysen liefert. Das Ende der Reaktion kann durch Zusatz von Bromeisessig zu einer Probe der ozonisierten Lösung festgestellt werden. Bei völliger Absättigung tritt keine Entfärbung mehr ein. (Th. Weyl, mündliche Mitteilung[3]).)

Zur Reindarstellung der Ozonide ist bisher fast ausschließlich die Aufnahme des Ozonids in Essigester und Fällung mit Ligroin benutzt worden, wie es Harries zuerst beim Kautschukozonid[4]) beschrieben hat. Die Ozonisation wird nach Harries[5]) am zweckmäßigsten in dem nebenstehenden Apparat vorgenommen.

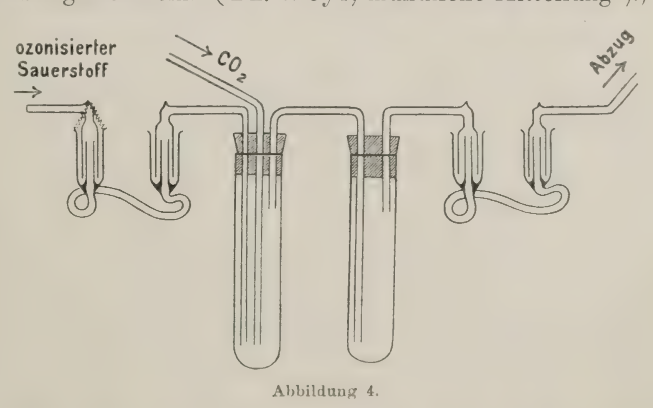


Abbildung 4.

Beschreibung des Apparates (Abb. 4). Nur das erste Gefäß wird mit der zu ozonisierenden Substanz beschickt, während das zweite als Vorlage dient, um etwa mit dem Gas-

[1]) Harries u. Haeffner, B. 41, 3101 (1908). [2]) Harries u. Tank, B. 40, 4555 (1907).
[3]) Vgl. auch Harries und R. Weil, B. 37, 847 (1904).
[4]) Harries, B. 38, 1195 (1905). [5]) Harries und Türk, B. 38, 1630 (1905).

strom fortgeführte Teile aufzufangen. Das Kohlensäurezuleitungsrohr ist nur bei explosiven Ozoniden nötig. Die Verbindung mit dem Ozonapparat wird am besten durch die von Siemens und Halske empfohlenen Quecksilberverschlüsse bewerkstelligt. Die Korkstopfen werden, um ihre Widerstandsfähigkeit gegen Ozon zu erhöhen, paraffiniert.

b) Spaltung der Ozonide.

Fast alle Ozonide lassen sich durch Kochen mit der 10—20fachen Menge Wasser zerlegen. Nur die Sauerstoffadditionsprodukte der hydroaromatischen Körper zeigen auch gegen siedendes Wasser große Beständigkeit. Leicht zersetzliche Ozonide, wie das Mesityloxyd- und Phoronozonid [1]), reagieren mit H_2O unter starker Erwärmung, welche leicht die Explosion des noch nicht gespaltenen Teils herbeiführen kann. In solchen Fällen empfiehlt es sich, das Ozonid zur Verlangsamung des Prozesses auf Eis zu geben und erst nach Zerfall der größeren Menge die Spaltung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu vollenden. Weniger empfindliche Ozonide werden mit Wasser gekocht oder zur gleichzeitigen Trennung der flüchtigen von den nicht flüchtigen Spaltstücken mit Wasserdampf destilliert, wie z. B. das Kautschukozonid [2]).

Die Ozonidperoxyde sind genau in der gleichen Weise wie die gewöhnlichen Ozonide zu behandeln, da der Peroxydsauerstoff äußerst leicht abgegeben wird. Er spaltet sich bereits beim Waschen der ätherischen Lösung der Ozonidperoxyde mit Bikarbonatlösung ab. Es ist auf diesem Wege möglich, aus Ozonidperoxyden [3]) die entsprechenden Ozonide zu erhalten.

Die Zersetzung kann in gewissen Fällen durch Zugabe von Alkali [4]) (10%), wie bei der Spaltung des Pinenozonids, beschleunigt werden. Ein solcher Zusatz ist nur dann angebracht, wenn keine empfindlichen Aldehyde entstehen.

Bei in Wasser löslichen ungesättigten Körpern kann gelegentlich der Ozonidbildungsprozeß und der Spaltungsvorgang [5]) durch Ozonisation in wäßriger Lösung vereinigt werden. Im allgemeinen ist aber davon abzuraten, da die Spaltung zumeist nicht quantitativ verläuft und die Möglichkeit zu Nebenreaktionen hierbei besonders groß ist. Die Trennung der Spaltstücke ist naturgemäß je nach dem einzelnen Fall verschieden.

Außerdem finden sich in der Literatur Angaben über Zerlegung von Ozoniden durch Reduktion mit Aluminiumamalgam [6]) in ätherischer Lösung, Kochen in Eisessig [7]) und mittels trockener Destillation bei gewöhnlichem Druck [8]) oder im Vakuum [9]). Die Verfahren sind aber noch so wenig durchgearbeitet, daß sich Vorschriften für ihre Anwendung nicht geben lassen. Die Spaltung verläuft im gleichen Sinne wie bei der Zerlegung mit Wasser.

H. Beispiele für Ozonidbildung und Spaltung.

Die Beispiele für Ozonidbildung und Spaltung sollen die praktische Anwendung der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methoden erleichtern und gleichzeitig über den quantitativen Verlauf der Prozesse Aufschluß geben

[1]) Harries, A. 343, 339 (1905). [2]) Harries, B. 38, 1195 (1905).
[3]) Harries u. Thieme, B. 39, 2844 (1906). [4]) Harries u. Neresheimer, B. 41, 41 (1908).
[5]) Harries und Thieme, B. 343, 355 (1905); Harries und Langheld, A. 343, 352 (1905). [6]) Harries und Neresheimer, B. 39, 2850 (1906).
[7]) Harries und Splawa-Neymann, B. 42, 696, 879 (1909).
[8]) Harries, B. 39, 3728 (1906); Semmler, Ätherische Öle; Chaim Rimpel, Inaug.-Diss. Berlin (1906). [9]) Harries und Neresheimer, B. 41, 41 (1908).

Als Muster für die Verarbeitung eines sehr explosibelen Ozonids möge das Sauerstoffadditionsprodukt des Mesityloxyds dienen. Das Kautschukozonid soll als Beweis für die Anwendbarkeit der Ozonmethode zur Konstitutionsermittlung gelten, während das Ölsäurederivat den Nutzen der Ozonspaltung für die präparative Arbeit zeigt.

Darstellung des Mesityloxydozonid und seine Spaltung[1]. Wegen der großen Explosibilität des Mesityloxydozonids werden der Sicherheit halber nur immer 10 g Mesityloxyd gleichzeitig durch direktes Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff mit Ozon beladen. Während der Oxydation wird mit Kältemischung gut gekühlt und Kohlensäure eingeführt. Nach zehnstündiger Einwirkung des Ozons ist das Mesityloxyd in ein dickes Öl verwandelt, das sofort nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung auf die zehnfache Menge gestoßenen Eises gegeben wird. Die Mischung bleibt dann bis zum Verschwinden des Eises unter häufigem Umschütteln stehen. Die noch unzersetzten Reste des Ozonids werden darauf durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gespalten. Hierbei setzen sich reichliche Mengen von Acetonsuperoxyd im Kühler ab. Die Reaktion geht also in der Hauptsache folgendermaßen vor sich:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C(-O-)-HC(-O-)\cdot COCH_3 \;[\text{Ozonidring } O-O,\ O] + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} \\ O-O \end{array}\!\!> + CH_3COCHO + H_2O$$

Die klare, etwas gelb gefärbte Lösung riecht nach geschmolzenem Zucker. Sie wird filtriert und langsam im Vakuum (30° und 11 mm) eingedunstet. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und gibt das Phenylhydrazon des Methylglyoxals. Beim Eindampfen hinterbleibt ein gelbliches dickes Öl, während der Hauptteil des Aldehyds mit den Wasserdämpfen übergeht. Der Rückstand ist unreines Methylglyoxal. Den reinen Ketoaldehyd erhält man durch nochmaliges vorsichtiges Abdampfen der Destillate als farbloses Liquidum, das über Schwefelsäure glasig erstarrt. Die Ausbeute ist gering.

Bildung und Zersetzung des Kautschukozonids[2]. Gut gereinigter Kautschuk wird in der etwa zwölffachen Menge seines Gewichts an Chloroform suspendiert und bis zur völligen Lösung ozonisiert, was nach etwa 20 Minuten pro Gramm meist erreicht ist. Darauf wird das Chloroform im Vakuum abgedunstet, wobei die Temperatur des Wasserbades nicht über 20° steigen darf, da sonst heftige Explosionen eintreten. Die Ausbeute an ungereinigtem Produkt ist quantitativ. Es wird in Essigester aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Das sich abscheidende dicke, fast farblose Öl erstarrt im Vakuumexsikkator nach einigen Stunden glasig. Es verpufft beim Erhitzen, gibt beim Kochen mit Wasser H_2O_2 und Substanzen, die Fehlingsche Lösung reduzieren.

Zur Spaltung wird das Ozonid mit Wasserdampf destilliert. Hierbei geht der Lävulinaldehyd mit über, der aus der Lösung als Phenylmethyldihydropyridazin durch Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin und Mineralsäure isoliert werden kann. Der Rückstand im Hauptkolben wird im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedunstet und dieser destilliert. Es geht hierbei Lävulinsäure über. Der nicht destillable Rest besteht aus Lävulinaldehydperoxyd und geringen Mengen Verharzungsprodukten.

In zwei Fällen wurde aus 5 g Ozonid erhalten:

I.	II.	
2,0 g	2,3 g	Aldehyd (gewogen als Pyridazin)
1,5 „	1,0 „	Säure
0,2 „	0,7 „	Superoxyd und Harz
0,5 „	0,5 „	unverändertes Ozonid
4,2 g	4,5 g.	

Der Prozeß verläuft also nahezu quantitativ.

Bildung und Spaltung des Ölsäureozonids[3][4]. Zur Darstellung des Ölsäureozonids wird die Ölsäure in Chloroform gelöst (20 ccm pro 1 g) der Einwirkung des ozoni-

[1]) Harries und Türk, B. 38, 1630 (1905). [2]) Harries, B. 38, 1195 (1905).
[3]) Harries und Thieme, A. 343, 357 (1905) und B. 39, 2844 (1906).
[4]) Harries und Türk, B. 39, 3732 (1906).

sierten Sauerstoffs unter Kühlung ausgesetzt. Die Oxydationsdauer beträgt bei kleinen Mengen pro Gramm eine Stunde. Beim Abdunsten des Chloroform im Vakuum verbleibt eine farblose syrupöse Masse. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Ozonid verbrennt auf dem Platinblech langsam ohne zu verpuffen. Es gibt beim Kochen mit Wasser H_2O_2 und reduzierende Substanzen, die mit fuchsin-schwefliger Säure nachgewiesen werden können. Das so erhaltene Produkt ist das Ozonidperoxyd der Ölsäure. Durch Waschen seiner ätherischen Lösung mit H_2O und Natriumbikarbonat geht es in das einfache Ozonid über.

Zur Spaltung des Ozonids kann man direkt das Ozonidperoxyd verwenden. Es wird mit der vierfachen Menge Wasser eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Zerlegung geht glatt vonstatten. Beim Abkühlen erstarrt das oben schwimmende Öl. Es wird in Äther aufgenommen und mit Wasser und Natriumbikarbonat geschüttelt. Durch das Bikarbonat wird die Azelainsäure ganz und ihr Halbaldehyd teilweise gelöst, während Nonylaldehyd, Pelargonsäure und der Rest des Halbaldehyds im Äther bleiben. Die ätherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der farblose ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es destilliert bei 17 mm zwischen 80 und 105° Nonylaldehyd und zwischen 120 und 150° Pelargonsäure. Der Nonylaldehyd kann über die Bisulfitverbindung, die Pelargonsäure über das Kalziumsalz gereinigt werden. Der Rückstand ist in der Hauptsache Halbaldehyd der Azelainsäure, der durch das Acetal identifiziert werden kann.

Der wäßrige Teil wird angesäuert. Hierbei scheidet sich eine feste weiße, kristallinisch aussehende Masse ab, die sich absaugen läßt. Dieses Gemisch von Azelainsäure und Halbaldehyd kann durch Behandeln mit kochendem Wasser, das nur die Azelainsäure löst, getrennt werden.

Aus 15 g Ozonid wurden in einem Falle erhalten

Siedepunkt	80—105°	2,0 g	Nonylaldehyd
„	120—150°	4,2 „	Pelargonsäure
Destillat.-Rückstand		3,7 „	
Azelains.-Gemisch		4,4 „	
		14,3 g	

Diese Methode ist von Harries und Tank[1]) zur präparativen Darstellung von Azelainsäure benutzt worden.

Darstellung von Azelainsäure. Es wurden 3 kg reine Ölsäure in Portionen von 500 g, die in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst waren, ozonisiert. Die Gesamtmenge war in 360 Stunden bei einem Verbrauch von 8800 l Sauerstoff und durchschnittlich 0,78 Kilowattstunden Strom für je eine Stunde Ozonisieren in das Ozonid übergeführt. Der von Chloroform befreite Ozonkörper wurde durch drei- bis vierstündiges Kochen mit je 2 l Wasser zerlegt und die Azelainsäure nach den früheren Angaben gewonnen. Ausbeute 1 kg.

I. Darstellung von hochozonisiertem Sauerstoff.

Quantitative Ozonbestimmung.

Zur Darstellung von hochozonisiertem Sauerstoff sind die Apparate[2]), wie sie von der Firma Siemens und Halske-Berlin in neuerer Zeit zusammengestellt sind, zu empfehlen (Abb. 5). Sie beruhen auf dem gleichen Prinzip wie die Siemenssche und Berthelotsche Röhre, d. h. auf der Ozonisation von Sauerstoff durch dunkle elektrische Entladungen. Die Anlage setzt sich aus dem Ozonisator und den zu seiner Speisung mit Strom von 10 000 Volt Spannung nötigen elektrischen Apparaten zusammen. Der Ozonisator besteht aus einem System von bis zu zehn parallel geschalteten Berthelotschen Röhren, deren Längsschnitt in Abbildung 2 gezeichnet ist. Sie hängen in einem großen Elementenglase, das bis zu der in der Abbildung angegebenen Höhe mit Wasser gefüllt ist. Dieses bildet die äußere Belegung, während das Wasser in den bis zum gleichen

[1]) Harries und Tank, B. 40, 4555 (1907).
[2]) Harries, A. 343, 341 (1905).

Niveau beschickten Einsatzrohren die innere Belegung abgibt. Der elektrische Strom wird mittels geeigneter Nickelelektroden in das Wasser geleitet. Die Schaltung der Röhren und des Stromes geht aus Abbildung 5 und 6 hervor. Die Sauerstoffzuführung erfolgt entweder durch Metallrohre, in die die einzelnen Berthelotschen Röhren mit Woodschem Metall eingekittet sind, oder durch die mit der nötigen Zahl Quecksilberverschlüsse ausgestatteten Glasröhren [1]), in denen die Ozonisatoren hängen. Die Wirksamkeit der Quecksilberdichtungen ist aus der Abb. 4 und 5 ersichtlich. Die zweite Anordnung gestattet eine leichtere Auswechslung der Röhren, die von dem hochgespannten Strome häufig durchschlagen werden, was bei Benutzung des oben beschriebenen Apparates stets ein längeres Aussetzen des Betriebes erfordert.

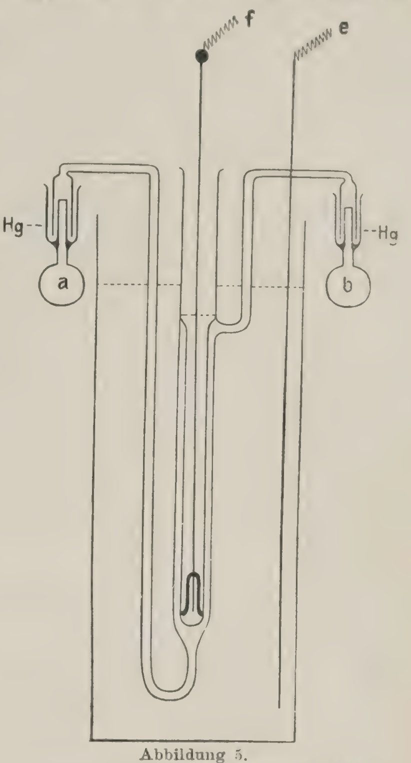


Abbildung 5.
Ozonisator nach Berthelot-Siemens.

Die elektrische Anlage gestaltet sich besonders einfach, wenn Wechselstrom zur Verfügung steht, da dieser ohne weiteres mittels Transformators auf die erforderliche Spannung gebracht werden kann. Ist nur Gleichstrom vorhanden, muß er zunächst in Wechselstrom umgeformt werden. Dies geschieht zweckmäßig durch einen mittels Gleichstrommotor betriebenen Wechselstromdynamo. Die Abbildung 7 (S. 408) zeigt eine Anlage zur Darstellung von Ozon, wie sie bis vor kurzer Zeit im Kieler Chemischen Universitätslaboratorium benutzt wurde. Die Schutzvorrichtungen sind nicht gezeichnet. (Jetzt ist eine größere Anlage an ihre Stelle getreten).

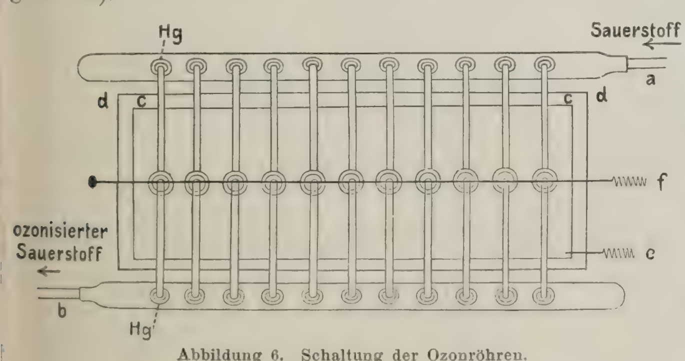


Abbildung 6. Schaltung der Ozonröhren.

Der Wechselstromdynamo wurde hier durch einen mit Straßenstrom von 220 Volt betriebenen Gleichstrommotor in Bewegung gesetzt. Er lieferte zur Speisung des Transformators einen Strom von 110 Volt Spannnug und 0,2 Ampere Stärke. Der Ozonisator war ein 10-Röhrenapprat. Der Elektrizitätsverbrauch betrug etwa 0,8 Kilowatt pro Stunde.

Ozonausbeuten. Mittels der beschriebenen Apparatur (10-Röhren) kann nach Messungen von Harries [2]) Sauerstoff zu etwa 10 % ozonisiert werden. Die

[1]) Erhältlich beim Glasbläser Müller in Kiel.
[2]) Harries, B. 39, 3667 (1906).

Durchgangsgeschwindigkeit des Gases ist hierbei mit 0,5 l pro Minute angegeben, wie sie beim präparativen Arbeiten in der Regel benutzt wird. Bei der doppelten Geschwindigkeit sinkt der Gehalt auf 6,5 %. Durch Verringerung der Strömung auf die Hälfte wird er dagegen nur unwesentlich beeinflußt. Vor-

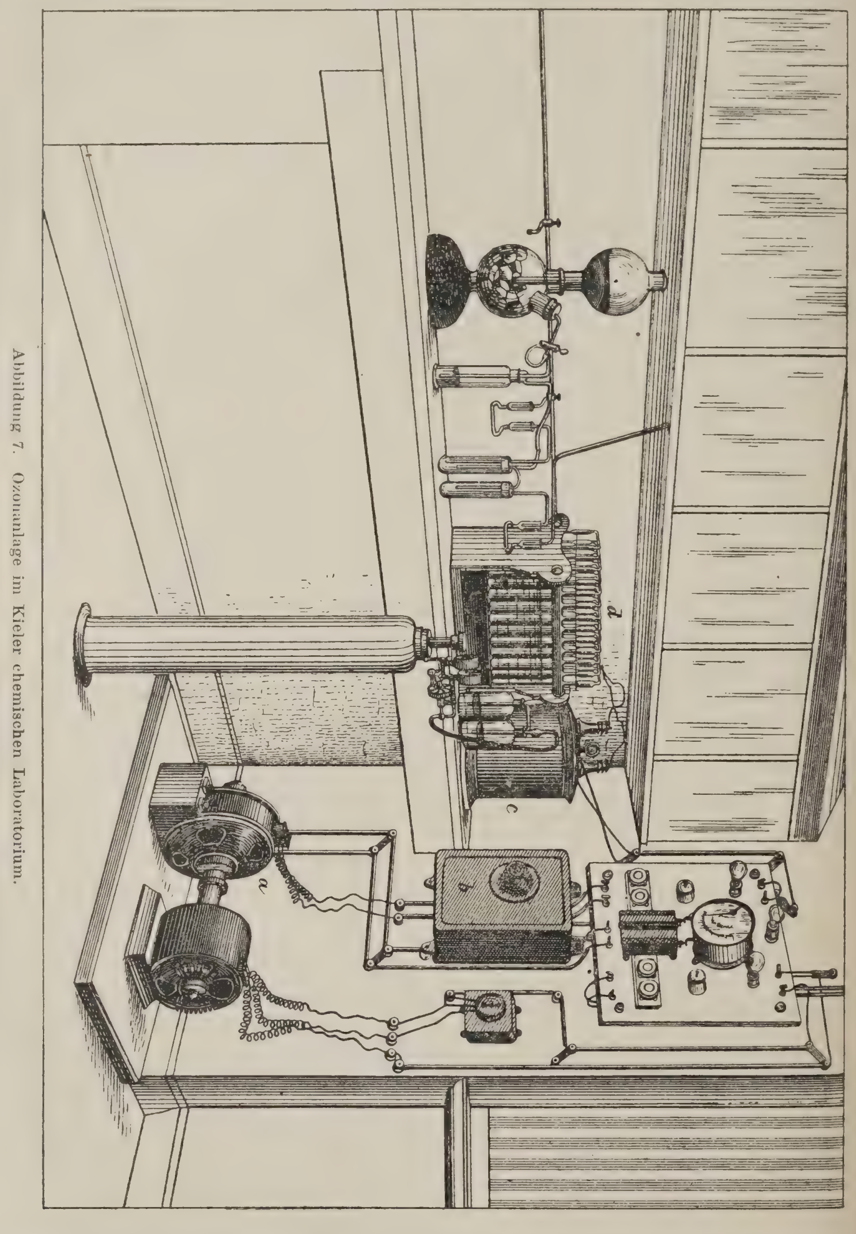


Abbildung 7. Ozonanlage im Kieler chemischen Laboratorium.
a = Gleichstromdynamo. b = Schalter. c = Transformator. d = Ozonröhren.

bedingung für gute Ausbeute ist die absolute Trockenheit des Sauerstoffs. Er wird zweckmäßig zunächst durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und dann über Phosphorpentoxyd geleitet. Luft [1]) wird unter den gleichen Bedingungen (0,5 l pro Minute) zu 6–7 % ozonisiert. Wird

[1]) Harries, B. 41, 1288 (1908).

dieselbe aber, nachdem sie den Apparat passiert hat, zur Entfernung etwa entstandener Stickoxyde mit Natronlauge und darauf zum Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, so fällt die Konzentration auf 3 %. Ein solches Gas ist zu Ozonarbeiten wenig geeignet, da die gleichen Resultate wie mit stärkerem Ozon nur durch unverhältnismäßig viel längere Einwirkungsdauer erzielt werden können. Es wird sich überhaupt stets empfehlen, Bombensauerstoff zu benutzen.

Harries[1]) hat auch Versuche angestellt, ob die Ausbeute an Ozon durch Hintereinanderschaltung der Berthelotschen Röhren verbessert werden könnte. Seine Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, daß unter Verwendung von 10-Röhren und bei 0,5 l Durchgangsgeschwindigkeit die Ausbeute an Ozon in beiden Fällen ungefähr die gleiche ist, aber bei kleineren oder größeren Gasgeschwindigkeiten die hintereinandergeschalteten Röhren etwas höhere Konzentration ergeben. Auch bei Apparaten mit nur vier oder fünf Röhren ist die zweite Anordnung günstiger. Die Ausbeute wird hier von 7 auf 9 % erhöht. Für größere Anlagen verdient aber der handlichere Apparat mit Parallelschaltung vorläufig noch den Vorzug. Die Beschreibung einer leichter zu beschaffenden Ozonanlage gibt auch Erdmann, B. 42, 1334 (1909).

Der Gehalt des Gases an Ozon kann entweder nach der Methode von Ladenburg sen. oder nach Schönbein mit Kaliumjodid bestimmt werden.

Bestimmung nach Ladenburg sen.[2]). Man wägt einen mit eingeschliffenen Glashähnen versehenen Glasballon von etwa 500 ccm Größe zunächst nach Füllung mit dem nicht behandelten Sauerstoff und dann nach Füllung mit dem ozonisierten Produkt. Die Gewichtszunahme gestattet einen Rückschluß auf den Gehalt des letzteren an Ozon.

Bestimmung nach Schönbein[3]). Das zu untersuchende Gas wird durch eine neutrale, nicht zu konzentrierte Lösung von Kaliumjodid geleitet und das Volumen des passierenden Gases gleichzeitig durch eine Gasuhr gemessen. Darauf wird die vorgeschaltete Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumthiosulfat titriert. Die Lösung darf nicht vor dem Einleiten angesäuert werden, da sonst zu hohe Werte erhalten werden. Die Umsetzung zwischen Kaliumjodid und Ozon verläuft nach der Gleichung

$$O_3\,(48) + 2\,KJ\,(332) + H_2O = 2\,KOH + O_2\,(32) + J_2\,(254).$$

[1]) Harries, C. 39, 3667 (1906).
[2]) Ladenburg, B. 34, 1184 (1901).
[3]) Treadwell, Quantit. Analyse S. 486.

Aldehyd- und Keton-Gruppe

bearbeitet von

Prof. Dr. Jul. Schmidt, Stuttgart.

Die zweiwertige Karbonylgruppe $CO<$ ist **für die Aldehyde und Ketone charakteristisch. In den Aldehyden ist sie einerseits mit einem Kohlenwasserstoffrest, anderseits mit Wasserstoff, in den Ketonen hingegen mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden,** wie das die Formeln

$$R - \overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}} - H \text{ Aldehyd,} \qquad R - \overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}} - R_1 \text{ Keton}$$

zum Ausdruck bringen.

In den **Polyaldehyden** sind mehrere Aldehydgruppen, in den **Polyketonen** (Di-, Triketonen) mehrere Karbonylgruppen, an denen kein Wasserstoff haftet, vorhanden:

$COH - COH$ Dialdehyd, Glyoxal
$CH_3 \cdot CO - CO \cdot CH_3$ Diketon, Diacetyl
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 2, 3, 4 Triketohexan.

Die **Ketene** enthalten gleichfalls die Karbonylgruppe. Sie leiten sich von der Muttersubstanz $CO = CH_2$ (Karbonylmethylen) durch Eintritt von Alkyl oder Aryl an Stelle von Wasserstoff ab:

$$(C_6H_5)_2C = CO \text{ Diphenylketen.}$$

Über die **Aldehyd-** bez. **Ketonalkohole,** zu welchen die Kohlehydrate gehören, vgl. den diesen gewidmeten Abschnitt (S. 467).

A. Monoaldehyde und Monoketone.

In den Monoaldehyden und in den Monoketonen ist die Gruppe $-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ **bez.** $CO<$ **nur einmal vorhanden.**

1. Einführung.

1. Die Aldehyde sind Oxydationsprodukte der primären, die Ketone solche der sekundären Alkohole. Z. B.

$$H_3C \cdot CH_2 \cdot OH \xrightarrow{+O} H_3C \cdot CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} H_3C \cdot CH:O$$

Äthylalkohol — hypothetisches Zwischenprodukt — Acetaldehyd

$$(H_3C)_2CH \cdot OH \longrightarrow (H_3C)_2C(OH)_2 \longrightarrow (H_3C)_2CO$$

Isopropylalkohol — hypothetisches Zwischenprodukt — Dimethylketon.

Von dieser Bildungsweise stammt auch die Bezeichnung Aldehyd, welche durch Abkürzung gebildet ist aus Alkohol dehydrogenatus.

Darstellung von Acetaldehyd aus Äthylalkohol. Man erhitzt eine Mischung von 110 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser so lange, bis die Flüssigkeit eben zu sieden beginnt, und läßt dann in dünnem Strahle eine Lösung von 200 g Natriumdichromat in 200 g Wasser, welche man mit 100 g Alkohol versetzt hat, zufließen. Ohne daß man während des Zufließens mit der Flamme weiter erhitzt, bleibt die Flüssigkeit infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme im Sieden, und es destilliert in die Vorlage der entstandene Aldehyd neben Alkohol, Wasser und Acetalen über. Da sich aus diesem Gemisch der Aldehyd durch fraktionierte Destillation nicht wohl abscheiden läßt, so isoliert man den Aldehyd in Gestalt von Aldehydammoniak und spaltet dann letzteren. Zur Gewinnung des Aldehydammoniaks leitet man in die ätherische Lösung des rohen Aldehyds unter Kühlung mit einer Eiskochsalzmischung so lange trockenes Ammoniakgas bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht und filtriert nach etwa einer Stunde das ausgeschiedene Aldehydammoniak ab. Ausbeute ca. 30 g. Um hieraus reinen Aldehyd zu gewinnen, werden 10 g Aldehydammoniak in 10 g Wasser gelöst, mit einer kalten Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erhitzt. Da der Aldehyd bei $+21^{0}$ siedet, ist es notwendig, die Vorlage mit einer Kältemischung gut zu kühlen.

Außer auf diesem Wege der Oxydation erhält man die Aldehyde und Ketone noch nach zahlreichen Reaktionen, von denen wir die folgenden anführen.

2. Durch trockene Destillation der Kalzium- oder Bariumsalze der organischen Säuren entstehen Ketone. Das Erhitzen des Salzes einer einzigen Säure liefert ein Keton mit zwei gleichen Kohlenwasserstoffresten. Dagegen resultiert beim Erhitzen eines Gemisches der Salze zweier Säuren ein Keton mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten, wie nachfolgende Beispiele erkennen lassen:

$$(H_3C \cdot COO)_2\,Ca = CaCO_3 + H_3C \cdot CO \cdot CH_3$$

Essigsaurer Kalk — Dimethylketon

$$(H_3C \cdot COO)_2\,Ca + (H_5C_2 \cdot COO)_2\,Ca = Ca\,CO_3 + H_3C \cdot CO \cdot C_2H_5.$$

Propionsaurer Kalk — Methyl-Äthyl-Keton

Wird aber das Salz einer Fettsäure mit der äquivalenten Menge von ameisensaurem Kalzium gemischt und dann erhitzt, so entsteht ein Aldehyd:

$$(H_3C \cdot COO)_2Ca + (H \cdot COO)_2Ca = 2CaCO_3 + 2H_3C \cdot CO \cdot H.$$

Direkte Desoxydation von Säuren der Methanreihe zum Aldehyd findet statt, wenn man dieselben über in einem Rohr befindlichen Zinkstaub leitet, der auf ca. 300° erhitzt wird. Im Überleiten von Dämpfen der gleichen Säuren über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd bei 400° C liegt ein allgemeiner Weg zur Darstellung der symmetrischen Ketone[1].

$$2\,RCO \cdot OH = R \cdot CO \cdot R + CO_2 + H_2O$$

Karbonsäure — Keton

3. Eine einfache mit der vorstehenden verwandte Synthese der Aldehyde beruht auf der Anwendung der substituierten Glyzidsäuren. Man erhält die Ester der letzteren durch Kondensation von Ketonen mit Chlor-

[1] A. Mailhe, Ch. Z. 33, 242 (1909).

essigester in Gegenwart von Natriumäthylat. Die freien β-disubstituierte Glyzidsäuren spalten sich — die ersten Glieder bereits in der Kälte, die höhere Glieder beim Destillieren im Vakuum — in Kohlendioxyd und den korrespon dierenden Aldehyd [1]):

$$\underset{\text{Keton}}{R \cdot CO \cdot R'} + \underset{\text{Chloressigester}}{ClCH_2 \cdot COOC_2H_5} = RR'\overline{C \cdot O \cdot C}H \cdot COOC_2H_5 + HCl$$

$$RR'\underline{C \cdot O \cdot C}H . COOH = \underset{\text{Aldehyd}}{RR'CH . CHO} + CO_2.$$

Darstellung der β-disubstituierten Glyzidester. Man trägt in ein gut gekühlte Gemisch von äquimolekularen Mengen Keton und Chloressigester allmählich unter Vermeidun einer Temperatursteigerung über 5° 1 Mol. trocknes, fein pulverisiertes Natriumäthylat ei läßt das Gemisch zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt es darauf fü bis sechs Stunden auf 100°, säuert es mit Essigsäure schwach an, behandelt es mit Wasse hebt den Ester ab und rektifiziert ihn im Vakuum. Die Ausbeute beträgt ca. 60 %, unte Berücksichtigung des nicht in Reaktion getretenen Ketons 90 %.

4. Durch Wechselwirkung von Dihalogenderivaten der Kohlenwasser stoffe, welche die Gruppe $CHCl_2$ oder $CHBr_2$ enthalten, mit Wasser.

$$\underset{\text{Benzalchlorid}}{H_5C_6 \cdot CHCl_2} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{H_5C_6 \cdot CHO} + 2\,HCl.$$

Zur **Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid** erhitzt man 80 g desselbe mit 500 ccm Wasser und 150 g gefälltem Kalziumkarbonat am Rückflußkühler vier Stunde lang im Ölbade auf 130°. Aus der Reaktionsmasse wird der entstandene Benzaldehyd durc Destillation mit Wasserdampf isoliert.

5. Durch gewisse Umsetzungen der Zinkalkyle und der gemischte Organomagnesiumverbindungen R · Mg · Hal. Die Anwendung der letzteren ha in der Neuzeit große Bedeutung erlangt [2]).

Die Organomagnesiumverbindungen geben mit Zyan sowie mit Nitrile und Amiden kristallisierte Verbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasse Ketone bilden [3]):

$$\underset{\text{Nitril}}{R \cdot CN} + J \cdot Mg \cdot R' = {}^{R}_{R'}{>}C : N \cdot Mg \cdot J$$

$$2\,{}^{R}_{R'}{>}C : N \cdot MgJ + 4\,H_2O = 2\,\underset{\text{Keton}}{R \cdot CO \cdot R'} + 2\,NH_3 + MgJ_2 + Mg(OH)_2.$$

Würde sich diese Reaktion auch auf das einfachste Nitril, die Zyan wasserstoffsäure, ausdehnen lassen, so könnte man auf diese Weise Aldehyd darstellen. Das ist indessen nicht der Fall. Auch das einfachste Amid, da Formamid, reagiert abweichend von den höher molekularen Amiden und liefer keinen Aldehyd. Verwendet man aber an Stelle des freien Formamids disub stituierte Formamide, so erhält man glatt die erwarteten Aldehyde [4]).

$$\underset{\text{Disubstituiertes Formamid}}{H \cdot CONRR'} + R''Mg_x = HCR''(OMg_x)NRR'$$

$$HCR''(OMg_x)NRR' + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{R'' \cdot CHO} + NHRR' + Mg(OH)_x.$$

Wenn man auf einen Überschuß von Ameisensäureester (3 Mol.) di

---

[1]) G. Darzens, C. r. 139, 1214 (1905); C. 1905 I, 346.

[2]) Ausführliche Angaben hierüber findet man in den Monographien von Juliu Schmidt: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen Stuttgart 1905 und 1908. Verlag von F. Enke.

[3]) Blaise, C. r. 132, 38 (1901); 133, 299 (1901); Beis, C. r. 137, 575 (1903).

[4]) Bouveault, C. r. 137, 987 (1903).

Organomagnesiumverbindungen (1 Mol.) einwirken läßt, so entstehen neben sekundären Alkoholen Aldehyde, deren Bildung, über noch aufzuklärende Zwischenreaktionen verlaufend, in letzter Linie auf folgende Gleichung hinauskommt [1]):

$$R \cdot Mg \cdot Br + \underset{\text{Ameisensäureester}}{H \cdot COOC_2H_5} = Br \cdot Mg \cdot OC_2H_5 + \underset{\text{Aldehyd}}{R \cdot CHO}.$$

Darstellung von o-Toluylaldehyd aus o-Bromtoluol. Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Äther, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther auf — 50° abgekühlt wird, läßt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von o-Tolylmagnesiumbromid fließen, die man sich aus 17,1 g Bromtoluol, 2,4 g Magnesium und 40 g Äther dargestellt hat. Man säuert darauf das Reaktionsgemisch sofort mit einem nicht zu großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destilliert den Äther ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf von ungelöst gebliebenem Öl durch ein feuchtes Filter abfiltriert, mit wasserfreiem Natriumkarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übergetrieben wird. Es werden so 5,4 g reiner o-Toluylaldehyd erhalten, was 45 % der Theorie entspricht.

An Stelle des Ameisensäureesters kann man zu diesem Zwecke auch Äthoxymethylenanilin verwenden, wobei in erster Linie die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Anilin entstehen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in Aldehyd und Anilin gespalten werden, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}SCH_3\\MgBr\end{cases} + C\begin{cases}H\\=NC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SCH_3\\CH=NC_6H_5\end{cases} + Mg\begin{cases}Br\\OC_2H_5\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}SCH_3\\CH=N \cdot C_6H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}SCH_3\\CHO\end{cases} + C_6H_5NH_2$$

Äthoxymethylenanilin wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Formanilidsilber $C_6H_5N:CH \cdot OAg$ erhalten und mit der Organomagnesiumverbindung in ätherischer Lösung bei 35° in Reaktion gebracht. So wurden z. B. Benzaldehyd, o-Tolylaldehyd, α- und β-Naphthaldehyd dargestellt.

6. *Die Nitriloxyde liefern mit Alkylmagnesiumsalzen Ketoxime:*

$$\underset{\diagdown O \diagup}{R \cdot C = N} + R' \cdot MgHlg \longrightarrow \underset{\diagdown R'}{R \cdot C = N \cdot OMgHlg} \longrightarrow \underset{\text{Ketoxim}}{\underset{\diagdown R'}{R \cdot C = NOH.}}$$

Außerdem können hierbei auch Nitrile und Ketone gewonnen werden; es beruht das darauf, daß die Organomagnesiumverbindungen zum Teil auch reduzierend wirken, worauf dann eine gewisse Menge der entstehenden Nitrile in der von Blaise angegebenen Weise mit dem Alkylmagnesiumsalz Keton und Ammoniak bildet. Aus Benzonitriloxyd und CH_3MgJ erhält man z. B. *Acetophenonoxim* neben *Acetophenon* und Benzonitril. Analog entsteht aus Benzonitriloxyd und C_2H_5MgJ *Propiophenon* und dessen Oxim, während mit C_6H_5MgBr *Benzophenonoxim* sich bildet [3]).

Darstellung von Acetophenon. Eine trockene Ätherlösung von Benzonitriloxyd wird zu der ätherischen Lösung von 2 g Magnesium in 12 g Jodmethyl tropfen gelassen. Der Äther kommt zum Sieden, und es erfolgt die Abscheidung einer undeutlich kristallinischen

---

[1]) Gattermann und Maffezzoli, B. 36, 4152 (1903); Tschitschibabin, B. 37, 850, 874 (1904). Über weitere Synthesen von Aldehyden mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen vgl. man Sachs und Lövy, B. 37, 874 (1904); Houben, Ch. Z. 1905, 667; Bouveault, C. 1905 I, 219.

[2]) Gattermann, A. 347, 347 (1906). Man vgl. auch G. W. Monier-Williams, C. 1906 I, 1487.

[3]) H. Wieland, B. 40, 1667 (1907).

Doppelverbindung. Man kocht noch eine halbe Stunde und zersetzt dann mit Eiswasser un wenig verdünnter Salzsäure. Die gelbe Ätherlösung wird nun einige Male mit verdünnte Natronlauge ausgezogen, wobei mit dem Acetophenonoxim eine andere Säure mit roter Farb in Lösung geht. Durch Ansäuern und Ausäthern wird das Oxim isoliert und mittels 20%ige Schwefelsäure in Acetophenon und Hydroxylamin gespalten. Das Keton wird mit Wasser dampf abgetrennt. Die mit Natronlauge ausgeschüttelte Ätherlösung enthält noch Aceto phenon (ca. 3 g), das auch durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird.

7. R. Störmer und seine Schüler haben *Synthesen von Aldehyden un Ketonen aus asymm. disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern* durch geführt. Der Gedanke, der sie leitete, war der, Phenoxy- und Äthoxy essigester mit Organomagnesiumverbindungen in Glykol äther zu verwandeln und nach der Verseifung dieser durch Wasser abspaltung aus den gewonnenen Glykolen die Aldehyde darzustellen Beide Ester geben in guter Ausbeute die gewünschten Glykoläther, aber di Überführung in die Aldehyde verläuft sehr ungleich. Die Phenyläther, z. B. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$ (aus Phenoxyessigester und Phenylmagnesiumbromid geben beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure kaum Spuren des Aldehyds die Äthyläther dagegen, z. B. $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ diesen sehr leicht i beträchtlichen Mengen. Aus dem Phenoxymethyldiphenylkarbinol erhält ma durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck ein Gemisch der beide Verbindungen

$$(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 \text{ und } (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2OH,$$

aus denen beiden durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure *Diphenylacet aldehyd* $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$ leicht gewonnen werden kann.

Aus Magnesium-p-bromtoluol und Phenoxyessigester erhält man zufolg Wasserabspaltung aus dem primär entstehenden Karbinol das Di-p-tolylphenoxy äthylen $(C_7H_7)_2C:CH \cdot OC_6H_5$. Ersetzt man hierin durch Erhitzen mit alkoholische Kali unter Druck die Phenoxy- durch die Äthoxygruppe, so kann aus dem ent standenen Äthoxydi-p-tolyläthylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäur leicht der *Ditolylacetaldehyd* erhalten werden.

Analog dem Diphenyläthylenglykol lassen sich eine Reihe von Alkylary äthylenglykolen gewinnen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren die zuge hörigen, zum Teil sonst nur schwer zugänglichen Aldehyde liefern, so z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CHO, \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH \cdot CHO.$$

Bei der Einwirkung von aliphatischen Organomagnesiumverbindungen au Benzoylkarbinol entstehen bimolekulare Oxyde, wie

$$\begin{matrix} & CH_2 - O - C \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle C & O - CH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & CH_2 - O - C \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle C & O - CH_2 \end{matrix}$$

Diese Oxyde lassen sich durch Erhitzen mit sehr schwach saurem Wasse auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} \\ CH_2O \end{matrix} \right)_2 = 2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CHO.$$

[1]) R. Stoermer, B. 39, 2288 (1908).

Darstellung von Hydratropaaldehyd. Man bringt 25 g Jodmethyl mit 4,3 g Magnesium und 150 ccm Äther in Lösung und gibt diese Lösung, ohne zu kühlen und die Ätherdämpfe zu verdichten, unter häufigem Schütteln zu 11 g fein zerriebenem Benzoylkarbinol. Nach zwölfstündigem Stehen zersetzt man die Magnesiumverbindung durch Eiswasser und Essigsäure, trennt die Schichten und zieht die wässerige Lösung noch wiederholt mit Äther aus. Der gesamte Ätherrückstand wird längere Zeit mit Bisulfitlösung geschüttelt und die entstandene Bisulfitverbindung des unveränderten Benzoylkarbinols nach 12 Stunden abgesogen und mit Äther ausgewaschen. Das wäßrige, bisulfithaltige Filtrat wird wieder öfters mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand, ein gelbliches Öl, mit Wasser extrahiert. Dabei löst sich das Methylphenylglykol auf und kann so von dem gleichzeitig entstandenen Oxyd getrennt werden. Nach dem Destillieren erhält man es als strohgelbes, geruchloses Öl, das bei 15 mm Druck bei 194° siedet. Um es in den Aldehyd zu spalten, werden 10 g des Oxyds (oder auch des Glykols) mit 25 ccm Wasser und 6 Tropfen konzentrierter Salzsäure im Rohr drei Stunden auf 180° erhitzt. Das erhaltene Öl besteht zu drei Vierteln aus dem gewünschten Hydratropaaldehyd, der Rest ist meist unverändertes Oxyd.

Durch Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Milchsäureester entstehen *Propylenglykole*, die zum Teil schon bei der Zersetzung der Magnesiumverbindungen sofort in die *Diarylacetone* übergehen.

Zur **Darstellung von Diphenylpropylenglykol** läßt man die aus 12,3 g Magnesium und 79.8 g Brombenzol und Äther erhaltene Lösung tropfenweise zu 30 g Milchsäureester, in Äther gelöst, unter starker Kühlung zulaufen, zersetzt die Magnesiumverbindung mit Essigsäure und Wasser und schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge aus. Der Ätherrückstand, der beim Abkühlen großenteils kristallinisch wird, wird auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkristallisiert. Das so erhaltene Diphenylpropylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH)CH_3$ bildet große, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 96,5°. Die **Überführung in symm. Diphenylaceton** $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ läßt sich am besten durch Erhitzen des Glykols mit viel Wasser und wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf 180° (drei Stunden) erreichen. Das entstehende rötliche Öl wird bald fest und ist leicht aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Es zeigt Dimorphismus. Die Form vom Schmelzpunkt 46° geht allmählich in diejenige vom Schmelzpunkt 61° über.

8. Für die Ketone allein ist noch eine andere, viel angewandte Bildungsweise zu erwähnen. Sie besteht in der *Zersetzung des Acetessigesters und seiner Derivate durch Alkalien*, der sogenannten Ketonspaltung des Acetessigesters. Dieselbe vollzieht sich im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} + HOH = \underset{\text{Keton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + CO_2 + C_2H_5OH$$

beim Erhitzen des Acetessigesters mit verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Da nun die aus dem Natracetessigester leicht darstellbaren Alkylsubstitutionsprodukte in der gleichen Weise wie der Acetessigester selbst gespalten werden können, so hat man hier eine allgemeine Methode, um aus dem Acetessigester mono- und disubstituierte Methylketone $RCH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und $RR'CH \cdot CO \cdot CH_3$ zu gewinnen.

Als Beispiel sei angeführt die **Darstellung der Brenztraubensäure durch Ketonspaltung des Oxalessigesters**[2]. Die Ketonspaltung des Oxalessigesters liefert als Endprodukt Brenztraubensäure, Kohlensäure und Alkohol.

$$\begin{array}{l} C_2H_5OCO - CO - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C_2H_5OCO \end{array} + H_2O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{HOCO - CO - CH_3} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Man kocht zu diesem Zweck den Ester mit 10%iger Schwefelsäure, wobei er unter Kohlensäureentwicklung langsam in Lösung geht. In der Flüssigkeit läßt sich die Brenztraubensäure nach E. Fischer[3]) durch salzsaures Phenylhydrazin nachweisen. Der reichlich ausfallende Niederschlag zeigt die Eigenschaften der Phenylhydrazinbrenztraubensäure (glänzende, gelbliche Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 189—190°[3]).

---

[1]) J. Wislicenus, A. 190, 257 (1877); 246, 326 (1888).
[2]) J. Wislicenus, A. 246, 327 (1888). [3]) E. Fischer, B. 17, 578 (1884).

9. Ferner ist anzuführen die *Bildungsweise von Methylketonen aus Aldehyden durch Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde.* Schlotterbeck[1]) gelangte z. B. vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methylhexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methylisobutylketon. Wahrscheinlich entstehen hierbei primär Furodiazole, die sehr wenig beständig sind und in Keton und Stickstoff zerfallen entsprechend dem Schema:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R\cdot C\begin{matrix}/H\\ \backslash\backslash O\end{matrix}} \quad \underset{\text{Diazomethan}}{H_2C-N \atop \;\diagdown\!\!\diagup\!\!\!\diagup \atop N} \longrightarrow \underset{\text{Furodiazol}}{\begin{matrix}R\cdot CH - O\\ | \qquad\quad |\\ H_2C \quad\; N\\ \diagdown\!\diagup\!\!\diagup\\ N\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Keton}}{R\cdot CO\cdot CH_3} + N_2$$

Darstellung von Methyl-hexyl-keton aus Önanthol. 3 g frisch destilliertes Önanthol (Siedepunkt 62° bei 18 mm Druck) werden, in absolutem Äther gelöst, mit einer ätherischen Diazomethanlösung, hergestellt nach v. Pechmann[2]) aus 13 ccm Nitrosomethylurethan, versetzt. Es beginnt zunächst eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, die wohl auf die Anwesenheit geringer Mengen Methylalkohol und Spuren von Wasser zurückzuführen ist und welche nach einiger Zeit aufhört. Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt durch die Diazomethanlösung. Nach sechstägigem Stehen im Dunkeln ist die Reaktion beendet, die Lösung farblos geworden. Der Äther wird im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert und der Rückstand aus dem Wasserbade unter 11 mm Druck fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 73° über. Das Destillat wird zur weiteren Reinigung nochmals bei 14 mm Druck fraktioniert. Das so erhaltene Methyl-hexyl-keton ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, im Geruch an Drops erinnernde Flüssigkeit, welche unter 752 mm Druck bei 171° (korr. 173,5°) siedet.

Da Diazomethan ein teures Material ist und auch nur in verhältnismäßig geringer Menge verwendet werden kann, so kommt diese Synthese in erster Linie bei Konstitutionsbestimmungen oder aber zur Darstellung solcher Ketone in Betracht, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind.

Als Darstellungsmethode hat sich diese Ketonsynthese bei einer Anzahl von Halogenketonen bewährt[3]), die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind, weil bei der direkten Einführung des Halogens in das Keton das erstere stets an eine bestimmte Stelle tritt und die Bildung anders substituierter Ketone ausschließt. So wurde aus Chloral zum ersten Male reines γ-Trichloraceton (3, 3, 3) $CCl_3\cdot CO\cdot CH_3$ und aus Dibrompropionaldehyd das bisher unbekannte 1, 2-Dibrommethyläthylketon $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$ bez. das 1, 2-Dichlormethyläthylketon gewonnen. Letztere Verbindung ist sehr reaktionsfähig und daher gut verwendbar als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche. So scheint sie bei der Enthalogenisierung das Methylvinylketon $CH_2 = CH\cdot CO\cdot CH_3$ zu liefern, das einfachste Glied der vor etwa Jahresfrist von Blaise und Maire erschlossenen α, β-ungesättigten Ketone.

Die Annahme, daß bei der Umwandlung von Aldehyden in Ketone mittels Diazomethan Furodiazole als Zwischenprodukte auftreten, hat durch Versuche über die Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde und Säurechloride ihre Bestätigung gefunden.

Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde. Die Reaktion führt zu den entsprechenden β-Ketonsäureestern,

[1]) F. Schlotterbeck, B. 40, 479 (1907).

[2]) v. Pechmann, B. 28, 856 (1895).

[3]) Schlotterbeck, Chem. Ztg. 32, 933 (1908).

$$\cdot CHO + N_2 \cdot CH : COOC_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} H \\ R \cdot C - O \\ | \\ CO_2C_2H_5 \cdot C - N \\ H \end{matrix} \!\!>\!N \longrightarrow R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + N_2.$$

nd verläuft insbesondere dann glatt, wenn negativ substituierte Aldehyde als Ausgangs-aterial dienen. So entsteht z. B. aus Chloral und Diazoessigester in guter Ausbeute (70% r Theorie) der γ-Trichloracetessigester. In analoger Weise wurden gewonnen: γ-Dichlor-etessigester, γ-Monochloracetessigester, γ-Tribromacetessigester, 1,2-Dichlor- und 1,2-Dibrom-ropionylessigester.

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Acetylchlorid ergab das durch e Arbeiten von Wolff bereits bekannte Diazoanhydrid des Acetessigesters,

$$H_3 \cdot COCl + N_2 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \cdot C - O \\ | \\ CO_2C_2H_5 \cdot C - N \\ H \end{matrix} \!\!>\!N \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot C - O \\ \| \\ CO_2C_2H_5 \cdot C - N \end{matrix} \!\!>\!N$$

richloracetylchlorid gab in analoger Weise das Diazoanhydrid des γ-Trichloracetessigesters, nd es folgt daraus, daß die Annahme einer intermediären Furodiazolbildung bei der Keton-ynthese richtig ist.

10. Der Abbau der α-Aminosäuren zu fetten Aldehyden kann durch-geführt werden durch Erwärmen mit Natriumhypochloritlösung auf etwa 0—50°.

Der Reaktionsverlauf läßt sich vielleicht durch folgende Gleichungen rklären [1]):

$$\begin{matrix} R \cdot CH \cdot COOH + NaOCl \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \cdot CH \cdot COOH \\ NHCl \end{matrix} \longrightarrow$$

$$R \cdot CH : NH + CO_2 + HCl \longrightarrow R \cdot CHO + NH_3.$$

Die aromatischen Aldehyde entsprechen in vorstehend angeführten ildungsweisen den Fettaldehyden, können aber außerdem noch auf folgenden Wegen erhalten werden.

11. Aus den alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Chromylchlorid (Darstellung: Vgl. 2. Bd. 6), Etardsche Reaktion [2]).

Darstellung von Metatoluylaldehyd aus Metaxylol durch die Etardsche Reak-on [3]). 35 T. reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als etwa 1 Mol., und 100 T. Chromyl-lorid, entsprechend 2 Mol., werden mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 15 : 100 verdünnt d die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g zu der Xylollösung hinzugefügt. ach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe des Chromylchlorids, und es lagert sich all-ählich am Boden des Gefäßes ein schokoladebrauner kristallinischer Niederschlag der oppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot (CrO_2Cl)_2$ ab. Es tritt bei starke Erwärmung ein, die 47° nicht übersteigen darf, weshalb man, wenn nötig, mit ltem Wasser kühlen muß. Es ist durchaus nötig, im Anfang der Reaktion nicht eher eine ue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit er schokoladebraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken . Andernfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit ein-eten. Gegen Ende der Reaktion kann man infolge der stärker werdenden Verdünnung der sung etwas größere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Ver-uf von sieben Stunden kann die letzte Portion eingegossen werden.

[1]) Langheld, B. 42, 392, 2360 (1909).

[2]) Näheres vgl. G. Rohde, Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Ahrens mml. chem. Vorträge, Band 6, Heft 7/8 (1901).

[3]) Bornemann, B. 17, 1464 (1884).

Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was nach etwa zwöl Stunden der Fall ist, wird derselbe nunmehr von der fast farblos gewordenen Flüssigkei über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff vollständig trocken gewaschen. De Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch beträchtlich Mengen von Kohlenstoffdisulfid. Um dasselbe auszutreiben, bringt man die Masse rasch i in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schließenden, mit Ableitungsrohr versehene Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe un erwärmt den Kolben unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Nach etwa 45 Minute ist die Operation beendigt. Man erhält so etwa 134 g der Doppelverbindung, welche i völlig trockenem Zustande pulverig von hellbrauner Farbe und äußerst hygroskopisch ist Ein längeres Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbad ist nicht ratsam, da dieselbe dabe zuweilen unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt wird. Diese tritt unter Umständen s plötzlich und heftig ein, daß der Trockenkolben zersprengt wird.

Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser ein getragen. Sie wird dabei nach der Gleichung

$$3\,[R \cdot CH_3\,(CrO_2Cl_2)_2] + 3\,H_2O = 3\,R \cdot CHO + 2\,Cr_2O_3 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2O$$

in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure zerlegt. Da die letztere oxydieren auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, dieselbe entweder sofort durc Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durc Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltige Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen.

Behufs Reinigung führt man den Aldehyd in die Natriumbisulfitverbindung über. Z dem Ende wird eine nicht zu verdünnte, ätherische Lösung des Aldehyds mit einer konzen trierten Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Nach ungefähr fü Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Kristallmasse erfüllt. Man setzt nu eine größere Menge Äther und genügend viel starken Alkohol zu, um das in dem Kristallbre befindliche Wasser zu binden und die gelöste Bisulfitdoppelverbindung auszufällen. Dies scheidet sich in deutlichen Kristallblättern ab, welche durch Waschen mit Äther ohne jede Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Natriumkarbonatlösun und Überdestillieren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farblose stark lichtbrechendes Öl erhalten, das bei 198—199° siedet und stechend nach bittere Mandeln riecht.

Drei interessante Synthesen aromatischer Aldehyde hat L. Gattermann beschrieben[1]):

Die Kohlenoxydmethode,

die Blausäuremethode,

die bereits im vorhergehenden behandelten Synthesen aus Organo magnesiumverbindungen mit Ameisensäureester (S. 412) oder mit Äthoxy methylenanilin (S. 414).

12. Die Kohlenoxydmethode, welche auf aromatische Kohlenwasserstoff anwendbar ist, besteht darin, daß man auf diese bei Gegenwart von Aluminium chlorid und Kupferchlorür ein Gemisch von Kohlenoxyd und Salzsäure ei wirken läßt. Letztere verhalten sich bei Anwesenheit von Kupferchlorür wi das im freien Zustande nicht beständige Chlorid der Ameisensäure, welche unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids mit dem Kohlenwasserstoff ein normale Friedel-Craftssche Reaktion eingeht, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown \boxed{H + Cl} \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix} + HCl.$$

Nach diesem Verfahren wurden bisher Benz-, p-Tolyl- o-Xylyl-, m-Xylyl-, Mesityl-, Pseudokumylaldehyd, Kumino

[1]) Gattermann, A. 347, 347 [1906]; 357, 313 (1907).

)iphenylaldehyd, Hydrindenaldehyd usw. dargestellt. Die Untersuchung ergab, daß sich stets nur ein einziger Aldehyd bildet und daß ie Aldehydgruppe in Parastellung zu einer Seitenkette tritt. Beim Benzol ersagt die Reaktion unter Anwendung von Aluminiumchlorid. Das Verhalten st durchaus erwünscht, da man so bei Kohlenwasserstoffen, die unverdünnt egen Aluminiumchlorid empfindlich sind, Benzol als Verdünnungsmittel anwenen kann. Dieses ist von besonderer Wichtigkeit, da andere Verdünnungsmittel ie Schwefelkohlenstoff untauglich sind, weil sich bei Anwendung dieser das Kupferchlorür in dem Reaktionsgemisch nicht auflöst, wodurch die Synthese nmöglich gemacht wird. Wendet man beim Benzol jedoch Aluminiumbromid ls Kondensationsmittel an, so bildet sich in glatter Reaktion Benzaldehyd.

Ausführung der Reaktion. In einem mit Ein- und Ableitungsrohr sowie einem lasrührer versehenen weithalsigen Gefäße versetzt man den Kohlenwasserstoff (ev. unter erdünnung mit Benzol) unter Kühlung durch Wasser mit dem fein pulverisierten Aluminiumhlorid und Kupferchlorür. Bei Temperaturen, die in den einzelnen Fällen zwischen Zimmermperatur und 50° schwanken, leitet man dann in das Reaktionsgemisch unter dauerndem ühren Kohlenoxyd und Salzsäure ein, wobei man den Kohlenoxydstrom etwa doppelt so ark einstellt wie den der Salzsäure. Für das gute Gelingen der Synthese ist es unläßlich, daß man sich das Aluminiumchlorid aus Aluminium und Salzsäure frisch dargestellt t, da man mit dem käuflichen Aluminiumchlorid wesentlich schlechtere Ausbeuten erhält. as Kohlenoxyd wird durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt. Man nn das entwickelte Gas, nachdem man es durch Kalilauge und Schwefelsäure geleitet, rekt verwenden; zweckmäßiger ist es jedoch, das Gas zunächst in einem Gasometer aufzummeln, da sich so der Kohlenoxydstrom besser regulieren läßt. Das Ende der Reaktion, elches bei Anwendung von etwa 50 g Kohlenwasserstoff nach Verlauf von vier bis acht unden erreicht ist, gibt sich meistens daran zu erkennen, daß die Masse so dickflüssig wird, ß der Rührer nur noch schwer oder gar nicht mehr sich bewegt. Das Reaktionsgemisch ird sodann vorsichtig mit Eis zersetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. n den entstandenen Aldehyd von unverändertem Kohlenwasserstoff zu trennen, versetzt an das Destillat (Öl und wäßrige Flüssigkeit) mit käuflicher Natriumbisulfitlösung und hüttelt das Gemisch längere Zeit durch. Sollte sich hierbei die Bisulfitverbindung des dehydes in fester Form abscheiden, so versetzt man so lange mit Wasser, bis sie gest ist. Man filtriert dann durch ein feuchtes Faltenfilter, wobei das ungelöste Öl auf m Filter bleibt, versetzt das Filtrat so lange mit fester entwässerter Soda, bis es stark kalisch reagiert und treibt dann den reinen Aldehyd mit Wasserdampf über. Flüssige dehyde werden durch Ausschütteln mit Äther, feste durch direktes Abfiltrieren rein wonnen.

Benzaldehyd bildet sich in glatter Reaktion, wenn man in ein Gemisch von etwa g Benzol, 60 g Aluminiumbromid und 12 g Kupferchlorür zunächst unter Wasserkühlung d später bei Zimmertemperatur während fünf Stunden Kohlenoxyd und Salzsäure leitet.

Zur **Darstellung von o-Xylyldehyd** wird eine Mischung von 50 g o-Xylol, 8 g upferchlorür und 75 g Aluminiumchlorid verwandt. Nach sieben- bis achtstündiger Einrkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei einer Temperatur von 35° ist das Reaktionsmisch so dickflüssig geworden, daß der Rührer sich nicht mehr bewegt. Die Isolierung s entstandenen Aldehyds geschieht in der vorstehend beschriebenen Weise.

13. Mit Hilfe der unter 11. beschriebenen Methode gelingt es nicht, e Aldehydgruppe in Phenole und Phenoläther einzuführen. Zu diesem Zwecke ndet man die Blausäuremethode an, welche darauf beruht, daß man f Phenole und Phenoläther Blausäure und Salzsäure einwirken läßt, wobei gewissen Fällen die Anwesenheit von Kondensationsmitteln wie Aluminiumlorid oder Chlorzink erforderlich ist. Die Reaktion kommt derart stande, daß Blausäure und Salzsäure sich zu dem Chloride der Imidoeisensäure vereinigen, welches mit dem Phenol oder Phenoläther (I) unter spaltung von Salzsäure reagiert, wobei primär Aldimide (II) erhalten werden.

welche durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in die Aldehyde (III) selb übergehen, z. B.:

$$\text{(I.)}\ C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ \boxed{H+Cl}\cdot C\begin{cases}\!=NH\\ \!-H\end{cases}\end{cases} = \text{(II.)}\ C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ C\begin{cases}\!=NH\\ \!-H\end{cases}\end{cases} + HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ C\begin{cases}\!=\boxed{NH+H_2}O\\ \!-H\end{cases}\end{cases} = \text{(III.)}\ C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ C\begin{cases}\!=O\\ \!-H\end{cases}\end{cases} + NH_3.$$

Bei einwertigen Phenolen wird, wenn die Parastellung zur Hyd oxylgruppe frei ist, diese ausschließlich durch die Aldehydgruppe eingenomme Auch α-Naphtol und ar-Tetrahydro-α-naphtol liefern glatt p-Oxyaldehyde. I die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt, so bilden sich zwar o-Oxyaldehyd in der Benzolreihe verläuft in diesem Falle die Synthese jedoch nur schlecl

Bei zweiwertigen Phenolen gelingt die Reaktion besonders leicl wenn die beiden OH-Gruppen in Metastellung zueinander stehen. In all Fällen konnte stets nur die Bildung eines Monoaldehydes beobachtet werde

Die dreiwertigen Phenole Pyrogallol, Phlorogluzin und Oxyhydr chinon lassen sich nach dieser Methode leicht in Monoaldehyde überführen.

Bei sauren Äthern zweiwertiger Phenole bildet sich n ein Aldehyd, und zwar ein p-Oxyaldehyd. So wurden erhalten:

OH — C_6H_3 (—OCH_3) — CHO   OH — C_6H_2 (H_3C—, —OCH_3) — CHO

Die Äther einwertiger Phenole (mit einwertigem Alkyl) reagier meistens sehr glatt. Ist die Parastellung zur Phenoläthergruppe frei, so wi diese ausschließlich besetzt. Ein Unterschied gegenüber den freien Phenol besteht darin, daß bei besetzter Parastellung auch in der Benzolreihe, wie z. bei den Äthern des p-Kresols, o-Phenolätheraldehyde sich glatt bilden. Au aus den Äthern des β-Naphtols können o-Aldehyde gut erhalten werden.

Auch bei den neutralen Äthern mehrwertiger Pheno bilden sich stets bei freier Parastellung Phenolätheraldehyde der Parareihe.

Die Äthylen- und Trimethylenäther einwertiger Phenole liefe Dialdehyde, welche die beiden Aldehydgruppen in Parastellung zu der Phen äthergruppe enthalten.

Während, wie erwähnt, die neutralen Äther zweiwertiger Phenole d Benzolreihe nur einen Monoaldehyd liefern, bilden sich aus den neutral Äthern des Dioxydiphenyls, wofern jeder Oxalkylrest seinen eigen Benzolrest besitzt, Dialdehyde.

Bevor wir zu dem Verfahren selbst übergehen, dürfte eine Beschreibu der Methode, nach der man am besten wasserfreie Blausäure darstellt, zwec mäßig sein.

Darstellung der wasserfreien Blausäure[1]. In einem Rundkolben von ungef zwei Liter Inhalt werden 200 g nicht allzu fein zerstoßenes Ferrozyankalium mit einem erkalte Gemisch von 160 g konzentrierter Schwefelsäure und 280 g Wasser übergossen. Der Koll

[1]) Gattermann, A. 357, 318 [1907].

wird mit einem sehr gut schließenden Kautschukstopfen versehen, in den eine mit Quecksilber gefüllte, dicht unter dem Korke endigende Sicherheitsröhre und eine breite Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, welche als Rückflußkühler dient, gut schließend eingesetzt werden. Die bei nicht zu starkem Erhitzen (Sandbad oder Asbestteller) entweichenden Blausäuredämpfe passieren von hier aus noch ein engeres, nach unten laufendes Glasrohr, welches mit einem System von drei Chlorkalziumröhren in Verbindung steht. Damit sich die Blausäure nicht schon in diesen kondensiert, werden letztere in ein mit Wasser von 40° gefülltes Gefäß fast vollständig eingetaucht. Den Abschluß dieser Trockenröhren bildet ein Dreiweghahn, der den Zweck hat, zu jeder beliebigen Zeit den Kolben mit der Abzugsöffnung verbinden zu können. Die aus den Chlorkalziumröhren entweichende Blausäure wird in einem gut wirkenden Liebigschen Kühler kondensiert und in einem mit dem Kühlrohr durch einen Gummistopfen verbundenen und gut abgekühlten Gefäß, das überdies noch mit der Abzugsöffnung in Verbindung steht, aufgefangen. Gattermann gibt auch (loc. cit.) eine außerordentlich empfindliche Geschmacksreaktion an, welche die kleinsten Mengen von Blausäure, die durch den Geruch nicht wahrgenommen werden können, anzeigt. Raucht man nämlich eine Zigarre, so zeigt diese einen äußerst charakteristischen, nicht näher definierbaren Geschmack, sobald nur Spuren von Blausäure in der Luft vorhanden sind.

Ausführung der Synthese.

Je nachdem die Stammsubstanz die Synthese leichter oder schwieriger eingeht, wird die Reaktion in dreierlei Weise ausgeführt.

1. In ätherischer Lösung mit Blausäure. Diese Ausführungsform ist nur da anwendbar, wo die Stammsubstanz der Reaktion außerordentlich leicht zugänglich ist, was nur bei freien, mehrwertigen Phenolen wie Resorzin und Orzin, nie aber bei Phenoläthern zutrifft. Man löst das Phenol in absolutem Äther auf, versetzt mit Blausäure und leitet in das Gemisch anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur so lange gasförmige Salzsäure ein, bis diese nicht mehr absorbiert wird. Nach kürzerem oder längerem Stehen scheidet sich dann das salzsaure Aldimid, welches in Äther unlöslich ist, in zäher oder kristallinischer Form ab. Man gießt dann die ätherische Lösung ab, wäscht mit Äther nach und erwärmt das salzsaure Aldimid mit Wasser auf dem Wasserbade, wobei es unter Aufnahme von Wasser in Salmiak und den freien Aldehyd gespalten wird, welch letzterer beim Abkühlen auskristallisiert.

2. In ätherischer Lösung mit Salzsäure und Chlorzink. Auch dieses Verfahren ist nur bei freien Phenolen, nicht aber bei Phenoläthern verwendbar. Man löst das Phenol in Äther, versetzt mit fein pulverisiertem, wasserfreiem Chlorzink und Blausäure und leitet in das Gemisch wie bei 1. gasförmige Salzsäure ein. Die weitere Verarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei Verfahren 1.

3. In Benzollösung oder ohne Lösungsmittel mit Salzsäure und Aluminiumchlorid. Dieses Verfahren findet Anwendung bei freien Phenolen, welche nach 1. und 2. nicht oder nur schlecht reagieren, sowie stets bei Phenoläthern. Das Phenol oder der Phenoläther wird in Benzol gelöst und mit Blausäure versetzt, worauf man unter guter Kühlung fein pulverisiertes, frisch dargestelltes Aluminiumchlorid in das Gemisch einträgt. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Blausäure nach dem Aluminiumchlorid zuzufügen. Bei manchen Phenoläthern bedarf es der Verdünnung durch Benzol nicht. Man leitet dann in das Reaktionsgemisch, welches sich in einem mit Rückflußkühler und weitem Einleitungsrohre verbundenen Kolben befindet, zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur und schließlich ev. unter gelindem Erwärmen mehrere Stunden gasförmige Salzsäure ein und überläßt endlich die Mischung je nach Bedürfnis längere oder kürzere Zeit sich selbst. Neuerdings hat es sich mehrfach als zweckmäßig erwiesen, das Einleiten der Salzsäure unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 20—30 cm Höhe vorzunehmen, wodurch die Reaktionsdauer wesentlich verkürzt und die Ausbeute an Aldehyd verbessert wird. Die weitere Verarbeitung ist verschieden, je nachdem es sich um einen Phenolaldehyd oder Phenolätheraldehyd handelt.

a) Bei Phenolen. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und leitet so lange Wasserdampf ein, bis alles Benzol sowie etwa flüchtiges Phenol übergegangen ist. Schwer lösliche Oxyaldehyde kristallisieren dann beim Erkalten des nicht flüchtigen Rückstandes aus, leicht lösliche können durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden, wobei ev. zuvor die Lösung mit festem Kochsalz gesättigt werden kann. Ist das

angewandte Phenol mit Wasserdampf nicht flüchtig, so kann es nötigenfalls vom Aldehyd dadurch getrennt werden, daß man das Gemisch mit Natriumbisulfit behandelt und dann mit Äther ausschüttelt, wobei das Phenol in Lösung geht. Säuert man nun mit Schwefelsäure an, so scheidet sich, manchmal erst nach dem Erwärmen, der reine Aldehyd ab. Letzteres Verfahren wird auch dann angewandt, wenn es sich um die Gewinnung von mit Wasserdampf flüchtigen o-Oxyaldehyden handelt, was nach dem oben Gesagten bei der Blausäuremethode jedoch nur ausnahmsweise vorkommt.

b) Bei Phenoläthern. Auch hier leitet man in das durch Eis zersetzte und mit Salzsäure angesäuerte Reaktionsgemisch Wasserdampf, wobei unveränderter Phenoläther sowie Benzol übergeht. Ist der entstandene Aldehyd ebenfalls flüchtig, so destilliert man auch ihn mit Wasserdampf über. Das gesamte Destillat wird in letzterem Falle mit Bisulfit behandelt und der reine Aldehyd gewonnen, wie dies bei der Kohlenoxydmethode beschrieben ist. Falls der Aldehyd nicht flüchtig ist, wird er aus dem Rückstande durch Abfiltrieren oder Ausschütteln mit Äther gewonnen. Zur Reinigung kann man den rohen Aldehyd in Bisulfit lösen und mit Schwefelsäure oder Soda wieder abscheiden.

Unter Berücksichtigung der vorstehend gemachten Angaben gestaltet sich z. B. die **Darstellung von p-Oxybenzaldehyd aus Phenol** folgendermaßen:

Eine Mischung von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol wird unter Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz allmählich mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Bildung von Aluminiumphenolat eine lebhafte Salzsäureentwicklung eintritt. Unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflußkühlers erwärmt man dann das Reaktionsgemisch in Wasser von 40° unter gleichzeitiger Einleitung eines nicht zu lebhaften Stromes von trockner Salzsäure. Nach vierstündigem Erwärmen läßt man erkalten, gießt das Reaktionsgemisch vorsichtig in Eiswasser, welches man mit etwas Salzsäure versetzt hat, und destilliert schließlich das Benzol sowie die Hauptmenge des unveränderten Phenols mit Wasserdämpfen über. Die im Destillierkolben zurückbleibende wäßrige Lösung wird sodann mit festem Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man dampft schließlich einen Teil des Äthers ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfitlösung längere Zeit gut durch. Der entstandene Oxyaldehyd wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Abfiltrieren sowie Ausäthern des Filtrates gewonnen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt er scharf bei 116°.

Während bei den beiden eben besprochenen Methoden ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch die Aldehydgruppe ersetzt wird, findet bei der dritten, bereits auf S. 412 ff. behandelten Reaktion der Ersatz eines Halogenatoms (Brom oder Jod) über die Organomagnesiumverbindung durch die Aldehydgruppe statt.

14. Eine weitere *Synthese aromatischer Aldehyde (und Nitrile)* wurde von R. Scholl[1]) in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgearbeitet. *Sie bedeutet eine interessante synthesische Verwendung des Knallquecksilbers.*

Bringt man Benzol mit Knallquecksilber und käuflichem Aluminiumchlorid zur Reaktion, so erhält man ein Gemisch von Synbenzaldoxim, Benzonitril und Benzaldehyd neben kleinen Mengen von Benzamid.

Für den Verlauf der Reaktion ist nicht nur die Beschaffenheit der anzuwendenden Mischung von Bedeutung, sondern auch die Reihenfolge, in welcher die wirksamen Reagentien zur Anwendung gelangen.

Man erhält nämlich Benzaldoxim in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie, auf das in Reaktion tretende Knallquecksilber berechnet, wenn man Knallquecksilber unter Benzol bei 40—45° mit einer innigen Mischung von sublimiertem Aluminiumchlorid mit kristallwasserhaltigem Chlorid ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) und Aluminiumhydrat zusammenbringt. Das festgestellte Mischungsverhältnis der beiden Chloride entspricht der Bildung von Aluminiumoxytetrachlorid Al_2OCl_4, und es ist wohl in diesem Produkte die besondere Ursache des günstigen Reaktionsverlaufes zu erblicken. Das Aluminiumhydrat hat nur eine mechanische Wirkung, indem es ein Zusammenbacken der Pulvermischung unmöglich macht.

In dem Maße, wie das kristallwasserhaltige Aluminiumchlorid in der Pulvermischung vermindert wird, je mehr sich letztere also in ihrer Zusammensetzung von Aluminiumoxy-

---

[1]) R. Scholl, B. 32, 3492 (1899); 36, 10, 322 (1903).

tetrachlorid entfernt und dem Aluminiumchlorid nahekommt, um so mehr geht die Nitrilausbeute auf Kosten des Aldoxims in die Höhe. Die Ausbeute an Benzonitril erreicht dann ihren höchsten Wert, nämlich an 80 % der auf das angewandte Knallquecksilber berechneten theoretischen Menge, wenn man Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid in umgekehrter Reihenfolge zur Reaktion bringt wie bei der Synthese von Aldoximen, also das Aluminiumchlorid mit Benzol überschichtet und dann das Knallquecksilber in kleinen Portionen einträgt, wenn man mit anderen Worten bei einem steten Überschusse von Aluminiumchlorid arbeitet. In dieser Form kann die Reaktion also zur Darstellung aromatischer Nitrile verwendet werden.

Zur Erklärung der Nitrilbildung nimmt Scholl an, daß als Zwischenprodukt hier aus dem Knallquecksilber zunächst Chlorzyan entsteht, das den Reaktionsvermittler spielt, ähnlich wie die substituierten Imidchloride als Zwischenprodukte bei der Beckmannschen Umlagerung der Oxime durch Phosphorpentachlorid auftreten:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C:NOH \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C:NCl \longrightarrow \begin{matrix} Cl \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C:NR_1$$

Aldoxim — Imidchlorid

$$C:NOH \xrightarrow{AlCl_3} C:NCl \longrightarrow Cl\cdot C\vdots N$$

Knallsäure

Von den beiden Vorgängen, der Bildung von Nitril,

$$C:NOH \xrightarrow{AlCl_3} Cl\cdot CN$$
$$C_6H_6 + Cl\cdot CN \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\cdot CN$$

die unter der Einwirkung von reinem, sublimiertem Aluminiumchlorid, und der Bildung von Aldoxim,

$$C_6H_6 + C:NOH \xrightarrow{Al_2OCl_4} C_6H_5\cdot CH:NOH$$

die schon unter Einwirkung von Aluminiumoxytetrachlorid erfolgt, verläuft der erste, wie die Beobachtung des Wärmeverlaufs zeigt, mit ungleich größerer Geschwindigkeit. Dementsprechend verschwindet bei ihm im Falle eines beständigen Überschusses an Aluminiumchlorid das Aldoxim unter den Reaktionsprodukten fast ganz.

Es sei noch erwähnt, daß die Reaktion bei den Benzolhomologen leichter eintritt und mit größerer Geschwindigkeit verläuft als beim Benzol selbst, und es entstehen — wohl aus diesem Grunde — bei Versuchen zur Synthese der homologen Benzaldoxime vorwiegend Nitrile, wenn man nicht die Wirkung der Pulvermischung dadurch abschwächt, daß man das wasserhaltige Aluminiumchlorid vermehrt.

Übrigens wird die praktische Bedeutung der Reaktion dadurch vermindert, daß bei den Benzolhomologen meist o- und p-Derivate nebeneinander entstehen, die infolge des geringen Unterschiedes in den Siedepunkten nur schwer getrennt werden können.

Günstiger scheinen die Verhältnisse bei den Phenolen zu liegen. Resorzin und sonstige Benzolderivate mit zwei metaständigen Hydroxylen, wie z. B. Orzin, Pyrogallol, Phlorogluzin, werden unter Anwendung von Chlorwasserstoff und schon ohne Hilfe von Aluminiumchlorid in Aldoxime übergeführt, z. B.:

$$HO-C_6H_4-OH \longrightarrow HO-C_6H_3(-OH)-CH:NOH$$

15. Die *aromatischen Ketone entstehen* außer nach den bei den aliphatischen Ketonen beschriebenen Reaktionen insbesondere *nach der Friedel-*

Craftsschen Methode durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:

$$C_6H_6 + CH_3 \cdot CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + HCl.$$

Wendet man an Stelle von Benzol Homologe desselben an, so tritt der Säurerest in die Parastellung zum Alkylreste. Ist diese besetzt, so sucht er die o-Stellung auf. An Stelle von Kohlenwasserstoffen können auch Phenoläther angewandt werden, welche sehr glatt reagieren. Auch hier tritt der Säurerest in die Para- und nur wenn diese besetzt ist in die Orthostellung.

$$\underset{\text{Phenolmethyläther}}{C_6H_5 \cdot OCH_3} + \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} = p\text{-}C_6H_4(OCH_3)(COC_6H_5) + HCl.$$

Darstellung von Benzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ aus Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$. In eine Mischung von 30 g Benzol, 30 g Benzoylchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man innerhalb zehn Minuten unter häufigem Umschütteln 30 g frisch dargestelltes, fein pulverisiertes Aluminiumchlorid ein. Nachdem der Kolben mit einem langen Rückflußkühler verbunden ist, wird er in Wasser von 50° so lange erwärmt, bis sich nur noch geringe Mengen von Chlorwasserstoff entwickeln. Das ist nach zwei bis drei Stunden der Fall. Man destilliert alsdann den Schwefelkohlenstoff ab, gießt den noch warmen Rückstand vorsichtig in 300 ccm mit Eisstückchen versetztes Wasser, fügt 10 ccm konzentrierte Salzsäure zu und leitet etwa eine Viertelstunde Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der getrockneten Ätherlösung hinterbleibt das Keton, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wird. Es schmilzt bei 48° und siedet bei 297°.

15. Umwandlung von Karbonsäuren in ihre Aldehyde. Bei Arbeiten, die auf die Synthese von Riechstoffen gerichtet sind, kommt man oft in die Lage, hydroaromatische Karbonsäuren in ihre Aldehyde verwandeln zu müssen. Ein Verfahren hierzu ist von G. Merling [1]) ausgearbeitet worden. *Es besteht darin, daß man die Karbonsäuren nach bekannten Methoden in Diphenylamidine verwandelt, diese zu Diphenyl-methylendiaminbasen reduziert und die letzteren mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, wobei sie in Anilin und die gewünschten Aldehyde zerfallen. Der Vorgang wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:*

$$1.\quad \underset{\text{R-Diphenylamidin}}{R \cdot CH\left\langle\begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right.} + H_2 = \underset{\text{R-Diphenyl-methylendiamin}}{R \cdot CH\left\langle\begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right.}$$

$$2.\quad R \cdot CH\left\langle\begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{R \cdot CO \cdot H} + 2\,\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2}$$

Die **Umwandlung der Karbonsäuren in die zugehörigen Diphenylamidine** wird mit Vorteil über die Säurechloride, Säureanilide und die aus letzteren und Phosphorpentachlorid leicht erhältlichen Phenylimidchloride bewirkt. Die durch gelindes Erhitzen im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreiten Phenylimidchloride — meist dickliche, hellbraune Öle — werden unter Kühlung in die vierfach theoretische Menge Anilin eingetragen, das Öl zur Vollendung der Reaktion mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, alsdann in der achtfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und in die siedende Lösung nach und nach die drei- bis zehnfach theoretische Menge Natrium eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Alkohol und Anilin im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Destillation unterbrochen, sobald eine Probe des übergehenden Öls, in verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erhitzen durch Ausscheidung von Aldehyd sich trübt, ein Zeichen, daß kleine Mengen der Diphenylbase mit überzugehen beginnen. Die Hauptmenge der Methylendiaminbase bleibt mit wenig Anilin im Kolben als braune Ölschicht zurück. Sie wird von der alkalischen

[1]) G. Merling, B. 41, 2064 (1908).

Lauge getrennt und ohne weitere Reinigung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen, wobei der Aldehyd als farbloses oder gelbliches Öl mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Reinigung der so gewonnenen Aldehyde kann meist durch Destillation im Vakuum erfolgen.

Dieses Verfahren eignet sich, wie erwähnt, vornehmlich zur Umwandlung hydroaromatischer Karbonsäuren in ihre Aldehyde. Die Ausbeute an letzteren schwankt hier zwischen 50 und 80% der berechneten Menge. Einer allgemeineren Anwendbarkeit aber als Darstellungsmethode für Aldehyde ist die Methode in ihrer gegenwärtigen Form nicht fähig.

16. Säurezyanid-Synthese. Die von Claisen entdeckte Synthese aromatischer Säurezyanide [1]) besteht in der Einwirkung von Säurechloriden auf wasserfreie Blausäure in ätherischer Lösung:

$$R \cdot CO \cdot Cl + HCN = R \cdot CO \cdot CN + HCl,$$

wobei als säurebindendes Mittel Pyridin in Anwendung kommt.

Die Säurezyanid-Synthese kann auch zur Umwandlung der Phenolätherkarbonsäuren in die entsprechenden Aldehyde benutzt werden [2]).

Die nach obiger Reaktion aus den Säurechloriden gewonnenen Zyanide (I):

$$R \cdot CO \cdot Cl \rightarrow \text{I } R \cdot CO \cdot CN \rightarrow \text{II } R \cdot CO \cdot COOH \rightarrow \text{III } R \cdot C:N \cdot R \rightarrow \text{IV } R \cdot CHO.$$

werden durch kalte, rauchende Salzsäure recht glatt zu den entsprechenden α-Ketonsäuren (II) verseift. Die Ketonsäuren gehen nach dem Verfahren von Bouveault [3]) durch Erhitzen mit Anilin unter Wasser- und Säureabspaltung in Schiffsche Basen (III) über, welche durch verdünnte Säuren in Aldehyde (IV) gespalten werden. Die Umwandlung wurde bei der Anissäure, Dimethylgentisinsäure, Veratrumsäure und Trimethylgallussäure durchgeführt. Dieses Verfahren ist zwar immer noch umständlich, aber die einzelnen Phasen verlaufen in den bisher untersuchten Fällen mit befriedigender Ausbeute. Man kann auf diesem Wege zu solchen Aldehyden gelangen, die nach den allgemeinen Aldehydsynthesen nicht zugänglich sind.

Ausführung des Verfahrens. Die Kondensationen werden im allgemeine so ausgeführt, daß man das Säurechlorid, in der zehnfachen Menge absoluten Äthers löst, mit einem großen Überschuß an wasserfreier Blausäure versetzt und dann getrocknetes Pyridin in reichlicher Menge nach und nach hinzufügt. Die Reaktionsmasse wird dann über Nacht stehen gelassen. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen scheidet sich das Zyanid am anderen Tage aus, oder es bleibt ganz oder teilweise in Lösung. Im ersten Falle wird durch Filtration die ausgeschiedene Masse getrennt, im letzten Falle dagegen wird der größte Teil des Äthers vorsichtig abgedampft und der Rückstand in viel Wasser gegossen, wobei das Zyanid ausfällt. Das so erhaltene Rohprodukt wird hierauf gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die Kristallisation erfolgt aus einem indifferenten Lösungsmittel.

Darstellung von Veratrumaldehyd. Aus 25 g Veratroylchlorid [4]), 250 ccm absolutem Äther, 20 g Blausäure und 30 g Pyridin werden 18 g 3,4-Dimethoxybenzoylzyanid erhalten. Aus heißem Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bis 116—117° schmelzen.

5 g Zyanid werden mit 20 g rauchender Salzsäure zehn Tage lang stehen gelassen.

---

[1]) Claisen, B. 31, 1023 (1898). [2]) F. Mauthner, B. 42, 188 (1909).
[3]) Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 15, 1014 (1896); 17, 363, 366, 940 (1897).
[4]) St. v. Kostanecki und J. Tamba, B. 39, 4028 (1906).

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert 0,15 g eines amidartigen Zwischenkörpers der aus Benzol in Nadeln vom Fp. 147—148° kristallisiert. Daneben erhält man 3,8 g der 3,4-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure, die aus Benzol in Nadeln vom Fp. 138—139° kristallisiert.

3 g der Ketokarbonsäure liefern beim Erhitzen mit Anilin und darauffolgender Spaltung des Anils 1,4 g Veratrumaldehyd, der aus Ligroin und Benzol in Nadeln vom Schmp. 43° kristallisiert.

17. Reduktion von Karbonsäuren mit Natriumamalgam bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure[1]. Salizylsaures Natrium wird mit großer Leichtigkeit in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, wenn man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure arbeitet.

Die Ausbeute an Aldehyd ist um so größer, je vollständiger er der weiteren Einwirkung des Amalgams entzogen wird, was am besten durch Zusatz eines aromatischen Amins (insbesondere des p-Toluidins) zur Reduktionsflüssigkeit erreicht wird. Es bildet sich dann eine schwer lösliche Schiffsche Base.

Darstellung von Salizylaldehyd aus Salizylsäure. 15 g Salizylsäure werden mit ca. 5,5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 l verdünnt, dann 18 g p-Toluidin heiß darin gelöst, unter starkem Umrühren erkalten gelassen (feinkristallinische Ausscheidung) und 250 g Kochsalz zugegeben. Man bringt nun in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Umrühren 330—340 g 2%iges Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salizylsäure mehr ausscheidet.

Die Suspension färbt sich in dem Maße, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge Bildung der Schiffchen Base. Schließlich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salizylaldehyd über und Toluidinsalz bleibt zurück. Ausbeute ca. 7,5 g Salizylaldehyd.

18. Elektrolytische Reduktion von aromatischen Karbonsäuren zu Aldehyden. Die unter 17. geschilderte Reaktion läßt sich auch für die elektrolytische Gewinnung von Aldehyden verwerten[2].

Verwendet man eine Quecksilberkathode und sendet den Strom durch die wäßrige Lösung von Borsäure und Natriumsalzen, z. B. benzoësaurem Natrium, so bildet sich an der Kathode Natriumamalgam, das in gleicher Weise wie festes Amalgam auf die borsaure Natriumbenzoatlösung unter Aldehydbildung einwirkt. Die Lösung muß stets borsauer gehalten und der entstandene Aldehyd sofort der weiteren Reduktionswirkung entzogen werden. Man arbeitet deshalb ohne Diaphragma, hält die Flüssigkeit durch ein Rührwerk fortwährend in Bewegung und überschichtet die wäßrige Lösung mit Benzol. Es entsteht eine Emulsion, und der Aldehyd wird in dem Maßstab, wie er sich bildet, von diesem Lösungsmittel aufgenommen.

Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoësäure. Als Elektrolysierzelle dient ein Filtrierstutzen von 10 cm Durchmesser; dessen Boden ist ca. 1 cm hoch mit Quecksilber überschichtet, das als Kathode verwendet wird. Die Stromzufuhr geschieht durch einen Platin- oder Kupferdraht, der durch ein Glasrohr isoliert ist, so daß er mit der Badflüssigkeit nicht in Berührung kommt. Als Anode wird ein Platinblech benutzt, das in der Nähe der Wandung des Filtrierstutzens angebracht ist. In der Mitte befindet sich ein gut wirkendes Flügelrührwerk. Der Filtrierstutzen wird während der Dauer der Operation durch Einstellen in Wasser gekühlt.

Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist es erforderlich, da das Quecksilber einen gewissen Natriumgehalt aufnimmt, ehe das entstandene Natriumamalgam durch Wasser zersetzt wird, daß es von Anfang an etwas Amalgam enthält, was dadurch bewirkt werden

---

[1]) H. Weil, B. 41, 4147 (1908), D.R.P. Nr. 196239, übertragen auf Farbenfabriken, Elberfeld.

[2]) C. Mettler, B. 41, 4148 (1908).

ann, daß man vorerst eine Natriumsulfatlösung elektrolysiert; für weitere Versuche kann das amalgamhaltige Quecksilber vom ersten Mal ohne weiteres verwendet werden.

In den Filtrierstutzen bringt man eine Lösung von 15 g Benzoësäure, die mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser auf 250 ccm verdünnt werden, 15 g Borsäure und 15 g Natriumsulfat und überschichtet diese mit 100 ccm Benzol.

Das Rührwerk wird in Bewegung gesetzt; man leitet den Strom in einer Stärke von 1.5—2 Ampère durch die Flüssigkeit; während der ganzen Dauer der Elektrolyse soll das Gemisch als weiße Emulsion erscheinen.

Nach Zufuhr von 8—9 Ampèrestunden unterbricht man, trennt die Lösung vom Quecksilber und treibt das Benzol und den Aldehyd mit Wasserdampf über; man schüttelt aus, reinigt den Extrakt durch Behandeln mit Bikarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert; man erhält so völlig reinen **Aldehyd** vom Kp. 179°.

In analoger Weise läßt sich aus Natriumsalizylat der bei 196° siedende Salizylaldehyd gewinnen.

19. Eine weitere Methode zur Umwandlung der Karbonsäuren in ihre Aldehyde scheint durch Anwendung der Organomagnesiumverbindungen ermöglicht zu werden [1].

Bei den aus den Säuren erhältlichen Imidchloriden (I) reagiert das Chloratom mit Magnesium. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindungen (II) mit Wasser erhält man Schiffsche Basen (III), die sich leicht in Aldehyde spalten lassen; mit Säuren kann man aus ihnen direkt Aldehyde (IV) erhalten:

$$\text{I } R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot C_6H_5\\ \searrow Cl\end{matrix} \longrightarrow \text{II } R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot C_6H_5\\ \searrow MgCl\end{matrix} \longrightarrow \text{III } R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot C_6H_5\\ \searrow H\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\text{IV } R\cdot C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2\cdot C_6H_5}$$

Die Reaktion ist wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen Schiffschen Basen von beschränkter Bedeutung.

Durchgeführt wurde sie bis jetzt nur bei dem **Benzanilidimidchlorid.** In ätherischer Lösung reagiert dieses nicht mit Magnesium, in reiner Essigesterlösung nach Zusatz von Jod dagegen äußerst heftig; man setzt daher zweckmäßig Essigester der Benzol- resp. Ätherlösung zu und kocht einige Zeit. Nach dem Schütteln mit Wasser und Abdampfen entzieht man dem Rückstand mit Petroläther das Benzyliden-anilin, oder man versetzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und treibt den gebildeten Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Ausbeute ca. 40—45%.

Aminoaldehyde.

20. Reduktion von Aminosäureestern zu Aminoaldehyden [2]. *Die Verwandlung von Aminosäuren in Aminoaldehyde gelingt auf einem kleinen Umwege, der über die durch die Peptidforschung allbekannten Aminosäureester führt.* Die Reduktion führt man am besten mit Natriumamalgam aus; sie vollzieht sich z. B. für den Glykokollester nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Glykokollester}}{H_2N\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5} + H_2 = C_2H_5\cdot OH + \underset{\text{Aminoacetaldehyd.}}{H_2N\cdot CH_2\cdot CHO}$$

Zur Isolierung aus der Reaktionsflüssigkeit werden die entstandenen Aminoaldehyde am besten in Aminoacetale übergeführt, aus denen man sie durch starke Salzsäure wiedergewinnt.

---

[1] Staudinger, B. 41, 2217 (1908).

[2] C. Neuberg, B. 41, 956 (1908); E. Fischer und Mitarbeiter, B. 41, 1019 (1908); A. 365, 7 (1909).

Darstellung von Aminoacetal. Eine Lösung von 20 g Glykokollesterchlorhydra in 200 ccm Wasser wird in einer Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt, dann 28 g Natriumamalgam von 2½ % zugegeben und kräftig geschüttelt. Das Amalgam wird sofor verbraucht ohne Entwicklung von Wasserstoff. Zur Neutralisation des entstandenen Alkali fügt man nun 5 n-Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wofür ungefähr 8 ccm ausreichen. Die Flüssigkeit wird wiederum bis zum Gefrieren abgekühlt, dann abermal 28 g Natriumamalgam zugefügt, kräftig geschüttelt und nachträglich mit derselben Salzsäur schwach angesäuert. In dieser Weise fährt man fort, bis 200 g Natriumamalgam verbrauch sind; während der zweiten Hälfte der Operation wird viel Wasserstoff entwickelt.

Da durch weiteren Zusatz von Amalgam das Reduktionsvermögen der Flüssigkei nicht wächst, so wird die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit vom Quecksilbe getrennt. Da das salzsaure Aminoaldehyd in saurer Lösung beständiger ist, als in neutraler so sättigt man etwa $^1/_{10}$ der Lösung unter starker Abkühlung mit Salzsäure, gibt sie zu de Hauptmenge zurück und verdampft dann unter 10—15 mm Druck aus einem Bade, dessei Temperatur nicht über 50° steigt, fast bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit 200 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, vom Kochsalz abfiltriert und die Lösung unter guter Ab kühlung mit Salzsäure gesättigt. Bei mehrstündigem Stehen bei 0° fällt eine große Meng Glykokollesterchlorhydrat aus, das abgesaugt wird. Nachdem zwei solcher Portionen ver einigt sind, verdampft man das Filtrat wieder unter stark vermindertem Druck aus einen Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigt, bis auf ein kleines Volumen, fügt 100 ccm absoluten Alkohol hinzu und wiederholt die Veresterung. Bei längerem Stehen bei niedere Temperatur scheidet sich abermals Glykokollesterchlorhydrat ab, dessen Gesamtmenge unge fähr die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt. Das alkoholische Filtrat wird abermals unte sehr geringem Druck aus einem Bade von 30—35° ziemlich stark eingeengt. Nimmt hierbe die Flüssigkeit ein stärkeres Reduktionsvermögen an, was durch eine partielle Verseifun des Aminoacetals leicht eintreten kann, so ist es nötig, wieder mit etwas Alkohol und Salz säure zu acetalisieren und dann abermals in vorsichtiger Weise einzuengen. Zur Trockne zu verdampfen ist jedenfalls zum Schluß der Operation nicht mehr ratsam. Man kühlt nun die sehr konzentrierte, alkoholische Lösung, aus der wieder eine nicht unerhebliche Menge Glykokollesterchlorhydrat ausgeschieden ist, in einer Kältemischung ab, und fügt allmählich recht starke Natronlauge im Überschuß hinzu. Dadurch wird Aminoacetal zugleich mit Glykokollester und Alkohol als ölige Schicht ausgeschieden. Der Glykokollester wird abe beim kräftigen Schütteln sehr bald von dem überschüssigen Alkali verseift, während das Aminoacetal dagegen beständig ist. Man fügt noch einen Überschuß von gepulvertem Ätz natron hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln ein bis zwei Stunden stehen, nimmt dann die braungefärbte ölige Schicht mit nicht zu viel reinem Äther auf und läßt die ätherische Lösung mit gepulvertem, festem Ätznatron 12 Stunden stehen. Jetzt wird die ätherische Lösung abgegossen, wenn nötig wegen des Wassergehaltes nochmals mit festem Alkali be handelt, dann abfiltriert und schließlich unter geringem Druck der Äther und der größte Teil des Alkohols aus einem Bad von 20° verdampft. Der Rückstand enthält noch Alkohol und Wasser; um dieses zu entfernen, wird mit viel Bariumoxyd unter Erwärmen auf dem Wasser bade behandelt und nach mehrstündigem Stehen darüber unter 15—20 mm Druck aus dem Wasserbade destilliert. Das Destillat muß nochmals 12 Stunden mit Bariumoxyd stehen und wird dann wieder unter 15—20 mm Druck fraktioniert destilliert. Bis zur Badtemperatur von 45° geht der noch vorhandene Alkohol mit etwas Aminoacetal über; er gibt bei noch maliger Fraktion unter gewöhnlichem Druck nahezu 1 g fast reines Aminoacetal. Von 60—90° Badtemperatur destilliert eine Fraktion, die fast reines Acetal ist; ihre Menge betrug 5,5 g, so daß die Gesamtausbeute an fast reinem Aminoacetal auf 6,5 g steigt. Für die angewandten 40 g Glykokollesterchlorhydrat entspricht das nahezu 17 % der Theorie.

Zur Umwandlung in den Aldehyd werden 1,4 g Acetal in 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19), die durch eine Kältemischung gekühlt ist, langsam eingetragen und die klare Mischung bei Zimmertemperatur sehs Stunden aufbewahrt. Wenn dann die Flüssigkeit im Vakuum exsikkator über Natronkalk und Phosphorpentoxyd verdunstet wird, bleibt der Aldehyd als Sirup zurück.

Aminoketone.

21. S. Gabriel[1]) hat ein allgemeines Verfahren ausgearbeitet, das sich zur Darstellung von Salzen der Aminoketone der Formel $C_6H_5CO \cdot (CH_2)_x \cdot NH_2$

[1]) S. Gabriel, B. 40, 2649 (1907); 41, 1127, 2010, 2014 (1908).

rwerten läßt. Es besteht darin, daß man Phtaliminofettsäuren $HO \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ in die zugehörigen Chloride $Cl \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ rwandelt, diese mit Benzol unter Zusatz von Chloraluminium kondensiert u $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_x \cdot N : C_8H_4O_2$ und aus dem Produkt die Phtalsäure mittels alzsäure hydrolytisch abspaltet.

Darstellung des salzsauren α-Amino-acetophenons aus Brom-acetophenon und htalimidkalium. Man kocht 61 g Bromacetophenon (rohes, aus 50 g Acetophenon nach öhlau[1]) hergestellt) in 500 ccm Alkohol mit 60 g Phtalimidkalium drei Stunden unter ückfluß, kühlt dann mit Eis, setzt 150 ccm Wasser zur Lösung des mitabgeschiedenen omkaliums hinzu, filtriert und wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser das abgeschiedene enazylphtalimid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_8H_4O_2 = 60$ g, d. h. 51 % der Theorie. Dies wird rch Lösen in der berechneten Menge alkoholischem Kali und Fällen der verdünnten Lösung t Salzsäure in die zugehörige Aminosäure verwandelt, abfiltriert und durch 1½ stündiges chen mit 600 ccm 20%iger Salzsäure gespalten, wobei etwa 10 g Imid regeneriert werden, bei der abgeschiedenen Phtalsäure verbleiben. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen, sen in wenig Wasser, Filtrieren und Fällen mit starker Salzsäure 17 g Chlorhydrat, d. h. % der Theorie bezogen auf Phtalverbindung oder 24 % bezogen auf Acetophenon.

Über die *Beständigkeit der freien Aminoketone* geben die nachfolgenden emerkungen Aufschluß.

Die α-Aminoketone sind im freien, isolierten Zustand unbekannt; fallen, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, mehr oder minder icht der Oxydation und Kondensation zu disubstituierten Pyrazinen anheim, emäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} & H_2N\diagdown & \\ x \cdot CO & & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & & CO \cdot x \\ & \diagdown NH_2 & \end{matrix} + O = \begin{matrix} & N & \\ x \cdot C & & CH \\ HC & & C \cdot x \\ & N & \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

In der Reihe der β-Aminoketone kann man, wie das Beispiel des acetonamins $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ zeigt, die freie Base isolieren; sie i eine stark alkalische, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. Auch das Aminopropiophenon, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist mit Kali als Öl scheidbar und zerfällt beim Kochen der alkalischen Lösung unter Bildung n Ammoniak.

Aus den Phtalverbindungen sowohl der γ- wie der δ-Aminoketone $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ gehen bei der Hydrolyse cht die entsprechenden Aminoketone $H_2N \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $H_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ hervor, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren zyklischen Basen

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - NH \diagdown \\ \cdot\cdot \qquad\qquad > CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - NH - CH_2 \\ \cdot\cdot \qquad\qquad\qquad \cdot \\ CH - CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

Phenyl-pyrrolin — Phenyl-Tetrahydropyridin

Dagegen ist das ε-Amino-Kaprophenon $H_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, in n die Gruppen NH_2 und CO also durch fünf Methylengruppen voneinander grennt sind, beständig.

2. Erkennung.

1. Da die Aldehyde sehr leicht oxydierbare Körper sind, üben sie versiedene Reduktionswirkungen aus, die zu ihrem Nachweis dienen können.

[1]) Möhlau, B. 15, 2645 (1882).

So tritt beim Versetzen mäßig verdünnter Aldehydlösungen mit ammoniakalisch Silberlösung ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel auf, dessen Bildu man durch ganz gelindes Erwärmen beschleunigen kann [1]). Die Aldehyde d Fettreihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde, reduzieren Fehlingsche Lösu sehr lebhaft unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Es braucht wol kaum hervorgehoben werden, daß diese Reaktionen nicht eindeutig sind, da auch andere reduzierende Körper die selben bewirken können.

2. Besonders wertvoll erscheint zurzeit zur Prüfung der Frage, ob e wahrer Aldehyd vorliegt oder nicht, *die Reaktion von Angeli* [2]). Sie beste darin, daß ein Aldehyd mit Nitrohydroxylaminsäure und allen anderen Nitrox abgebenden Substanzen in die Hydroxamsäure der zugehörigen Säure übe geführt wird, welche man durch charakteristische Reaktionen identifizieren kan

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R\cdot\overset{O}{\ddot{C}}\cdot H} + \underset{\text{Nitroxyl}}{NOH} = \underset{\text{Hydroxamsäure.}}{R\cdot\overset{NOH}{\ddot{C}}\cdot OH}$$

Die so entstandenen Hydroxamsäuren werden leicht durch Farbe reaktionen, welche sie mit Eisenchlorid oder Kupferacetat geben, erkannt. E Zeichen für die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist z. B., daß zwei Tropfen d Destillationswassers von Kirschlorbeer noch sehr deutlich die Reaktion vo Benzaldehyd zeigen.

Da Ketone diese Reaktion nicht zeigen, so gestattet sie auch die Unte scheidung von Aldehyden und Ketonen.

3. Ein Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd, stellt Feder in folgender Weise dar: 20 g Quecksilberchlorid werden zu 1 l in Wass aufgelöst, ferner werden 100 g Natriumsulfit und 80 g Ätznatron ebenfal zu 1 l in Wasser gelöst. Beim Gebrauch werden gleiche Volumina beid Lösungen gemischt, und zwar wird die alkalische Sulfitlösung unter Un schwenken schnell zu der Quecksilberlösung hinzugefügt. Es resultiert ei völlig klare Lösung, in der einigermaßen beträchtliche Mengen Aldehyd auge blicklich eine Abscheidung von metallischem Quecksilber hervorrufen. Es gebe z. B. 0,05 mg Formaldehyd in 10 ccm Reagens nach ein bis zwei Minuten noc eine recht deutliche Reaktion. Mit Ammoniumsalzen gibt die Quecksilberlösu allerdings auch einen Niederschlag, doch ist derselbe weiß gefärbt und mit de durch Aldehyde erzielten grauen Niederschlag von metallischem Quecksilb nicht zu verwechseln. Wie Aldehyde verhält sich natürlich auch Traubenzucke Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyd läßt sich d Reaktion nach den Versuchen von Feder ebenfalls verwenden, wenn man d abgeschiedene metallische Quecksilber vorsichtig abfiltriert, auswäscht und i trockenen Luftstrom vom Wasser befreit.

4. Fuchsinschweflige Säure, das ist eine durch schweflige Säure entfärb Lösung von reinem Rosanilin, wird durch Aldehyde intensiv rot bis viole gefärbt. Am einfachsten läßt sich das Reagens darstellen durch Einleiten vo

[1]) Man vgl. auch Tollens, B. 14, 1950 (1881); 15, 1635, 1828 (1882).
[2]) Angeli, Gazz. chim. Ital. 34, I, 50 (1904).
[3]) Feder, Arch. d. Pharm. 245, 25 (1907).

chwefeldioxyd in eine 0,025 prozentige Lösung eines Rosanilinsalzes [1]); es ist
m so empfindlicher, je geringer der Überschuß an Schwefeldioxyd ist. Ist die
u prüfende Substanz flüssig, so werden einige Tropfen derselben mit 1—2 ccm
eagens durchgeschüttelt; feste Substanzen werden in fein gepulvertem Zustand
nit demselben übergossen. In kurzer Zeit tritt die Färbung ein.

5. Noch empfindlicher als diese Farbenreaktion ist
iejenige mittels *Diazobenzolsulfosäure* [2]). Reine, krystallisierte Diazo-
enzolsulfosäure wird in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge
elöst, hierauf die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und wenig
Natriumamalgam zugefügt. Ist ein Aldehyd zugegen, so zeigt sich nach
0—20 Minuten eine rotviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Färbung. Sie
st z. B. beim Benzaldehyd noch in der Verdünnung 1:3000 wahrzunehmen.

6. Reaktion mit Resorzin [3]). Einige Tropfen der flüssigen Substanz oder
ine konzentrierte alkoholische Lösung derselben werden mit einer alkoholischen
ösung von Resorzin und einer Spur Salzsäure versetzt und eine Minute lang
ekocht. Wenn man nun das Produkt in Wasser gießt und ein Niederschlag
ntsteht, so enthält die untersuchte Substanz die Aldehydgruppe.

7. Als Farbenreaktion auf aliphatische Ketone kann die
Bildung der Bromnitrosokörper aus Ketoximen benutzt werden [4]), da die blaue
arbe der Bromnitrosokohlenwasserstoffe noch in großer Verdünnung sichtbar
st. Man braucht hierfür eine ca. 10 %ige Hydroxylaminchlorhydratlösung, eine
a. 5 %ige Natronlauge, Pyridin, Äther, Wasserstoffsuperoxydlösung und Brom-
asser. Die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, wird im
eagenzglas mit je einem Tropfen der Hydroxylamin- und Natriumhydratlösung
ersetzt. Nach Zugabe eines größeren Tropfens Pyridin und Überlagerung einer
ünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zu-
egeben, bis der Äther sich deutlich gelb bzw. grün gefärbt hat. Diese Gelb-
irbung rührt von den Einwirkungsprodukten des Broms auf das Pyridin her
nd zeigt an, daß ein Überschuß von Brom vorhanden ist. Da jedoch die gelbe
arbe die blaue der eventuell gebildeten Bromnitrosoverbindung verdeckt, so
igt man nunmehr einen Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu,
elche beim Schütteln die gelben Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitroso-
örper aber in keiner Weise beeinflußt. Eine bleibende Blaufärbung des Äthers
eigt also an, daß Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und
aß die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe in sich
ergende Verbindung enthält. Acetessigester und Oxalessigester z. B. geben
ie Reaktion, während sie z. B. bei Acetophenon und Kampfer ausbleibt. Die
mpfindlichkeit der Probe ist eine recht große, und sie wird durch das Vor-
andensein auch von viel Alkohol nicht verringert. So gibt eine Lösung, welche
Teil Aceton auf 5000 Teile Wasser enthält, die Reaktion noch sehr deutlich.

8. Additionsreaktionen der Aldehyde und Ketone. Eine große
nzahl von Umsetzungen, welche Aldehyde und Ketone ge-
einsam haben, beruhen auf der großen Reaktionsfähigkeit der Karbonyl-
ruppe $>CO$, die sich vor allem in dem stark ausgesprochenen Additions-
ermögen äußert. Es ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die

[1]) Schiff, Z. (1887) 175; Caro, B. 13, 2342 (1880).
[2]) E. Fischer u. Penzoldt, B. 16, 657 (1883).
[3]) Michael u. Ryder, B. 19, 1389 (1886). [4]) O. Piloty, B. 35, 3099 (1902).

doppelte Bindung der CO-Gruppe leicht in eine einfache übergeht, wobei a Kohlenstoff und am Sauerstoff eine freie Valenz auftritt. $C = O \rightarrow -C - O -$

a) Für analytische Zwecke ist insbesondere von Bedeutung, daß sich di Aldehyde und Ketone mit *saurem Natriumsulfit* (Natriumbisulfit) vereinigen z Doppelverbindungen, die meist gut kristallisieren. Sie können deshalb benut werden zur Reinigung der Aldehyde und Ketone, die sich aus ihnen durch E wärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder abscheiden lassen [1]).

$$CH_3 \cdot CHO + NaHSO_3 = CH_3 \cdot CH \begin{cases} OH \\ O \cdot SO_2Na. \end{cases}$$

Beispiele hierfür haben wir bereits auf S. 415 u. 418 beschrieben.

b) *Mit Wasser* vereinigen sich die polyhalogensubstituierten Aldehyd und Ketone zu Hydraten, welche bei höherer Temperatur wieder leicht das au genommene Wasser abspalten,

$$\underset{\text{Trichloraldehyd}}{CCl_3 \cdot CHO} + H_2O = \underset{\text{Hydrat des Trichloraldehyds}}{CCl_3 \cdot CH(OH)_2}; \quad \underset{\text{Trichloraceton}}{CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O = CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CH$$

c) Noch leichter addieren die polyhalogensubstituierten Aldehyde *Alkoho* unter Bildung von Alkoholaten. Bei höherer Temperatur, insbesondere unt dem Einfluß wasserentziehender Mittel, liefern die Aldehyde und ihre Alkoholat mit überschüssigen Alkoholen die *Acetale*, welche als Dialkyläther der Dihydrat aufgefaßt werden können [2]).

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + 2\, C_2H_5\, OH = \underset{\text{Äthyliden-diäthyläther, Acetal}}{CH_3 \cdot CH(O\, C_2H_5)_2} + H_2O.$$

Die **Acetale** sind für die Bereitung mancher Aldehydderivate wertvoll Materialien. Die einfachste, von Geuther [2]) zuerst beobachtete Methode fü die Darstellung von Acetalen, Erhitzen von Aldehyd und Alkohol, läßt sich nu bei den aliphatischen Gliedern der Klasse benützen und gibt auch hier kein befriedigende Ausbeute. Besser wird nach Geuther das Resultat bei Zusat von Essigsäure, aber die gleichzeitige Bildung von Essigester macht dan wieder eine besondere Reinigung nötig.

Wie E. Fischer [3]) und Giebe gefunden haben, bietet verdünnt alkoholische Salzsäure ein ausgezeichnetes Mittel, um viele Aldehyd der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale überzuführen.

Darstellung von Diäthylacetal $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. 20 g Aldehyd werden m 80 g Alkohol, welcher 1% trockene Salzsäure enthält, vermischt, wobei sofort Erwärmun eintritt. Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit dem gleichen Volume Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumkarbonat aufgelöst is das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser g waschen, sodann mit Kaliumkarbonat getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute an Acet (Sdp. 102—104°) beträgt 27 g oder 50% der Theorie.

Darstellung von Benzdiäthylacetal. Eine Mischung von einem Teil Benzaldehy und fünf Teilen einprozentiger äthylalkoholischer Salzsäure enthält nach mehrtägigem Stehe den Aldehyd zum größten Teil unverändert. Sie wird deshalb 60 Stunden auf 100° erwärm dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert; dasselbe ist ein Gemisc des Acetals mit unverändertem Aldehyd. Um letzteren zu entfernen, wird das Rohprodul mit einer wäßrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natro lauge bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlaug

[1]) Über die Konstitution der aldehydschwefligsauren Salze siehe Reinking, Dehn und Labhardt, B. 38, 1069 (1905).

[2]) Geuther, A. 126, 62.

[3]) E. Fischer und Giebe, B. 30, 3053 (1897); 31, 545 (1898).

welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder direkt abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen.

Nach Angaben von Claisen kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Weise vorgenommen werden, durch Behandlung derselben 1. mit freiem und 2. mit naszierendem Orthoameisensäureester.

$$(CH_3)_2CO + (C_2H_5O)_2CH \cdot OC_2H_5 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + OCH \cdot OC_2H_5$$

Unter naszierendem Orthoester ist hier eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoester verstanden, welche nach Pinners bekannter Beobachtung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt.

Eingehender beschrieben und mit zahlreichen Beispielen belegt hat Claisen [1]) zunächst nur die zweite Methode (mit salzsaurem Formimidoester), die denn auch von verschiedenen Forschern mit Erfolg benutzt worden ist. Über das andere Verfahren hingegen (mit freiem Orthoester) hat Claisen erst in jüngster Zeit nähere Angaben gemacht [2]).

Er teilt mit, daß die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels des freien Orthoesters in der Tat an ganz bestimmte Umstände geknüpft ist. Notwendig für die Umsetzung ist die Gegenwart eines Katalysators, förderlich die Anwesenheit von Alkohol. Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton nebst der berechneten Menge Orthoameisensäureester in Alkohol (3 Mol. oder mehr) auflöst, dann ein geeignetes „Kontaktmittel" (kleine Mengen Mineralsäure oder Eisenchlorid oder Salmiak usw.) zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet und kommen oft nahe an die Theorie heran.

Darstellung des Acetals des Benzaldehyd. Eine Mischung von 37,5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester und 49 g Alkohol wird nach Zusatz von 0,75 g feingepulvertem Salmiak (als Katalysator) zehn Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die weitere Aufarbeitung ist folgende: Abdestillieren des Alkohols und entstandenen Ameisensäureesters (bis 82°) unter Benutzung eines langen Hempelrohres, Erkaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausäthern, Trocknen des Auszugs über Kaliumkarbonat, Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren. Das entstandene Acetal geht zwischen 217° und 223° über. Ausbeute 62 g oder 97% der Theorie.

Statt des Salmiaks kann als Katalysator auch eine Spur konzentrierter wäßriger Salzsäure (0,15 ccm entsprechend 0,06 g HCl) zugefügt werden, wobei die Temperatur von selbst sofort auf 48° steigt. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbade wird rasch abgekühlt und, um die weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischen Kalis eben alkalisch gemacht. In dieser Weise, mit Neutralisierung der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols, ist stets bei der Acetalisierung zu verfahren, wo stark wirkende saure Katalysatoren (Mineralsäuren, saures Kaliumsulfat usw.) zur Anwendung kommen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig. Die weitere Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit geschieht, wie es oben beschrieben ist, und ergibt bei den angewandten Mengen Benzaldehyd 63 g Acetal = 99% der Theorie.

d) Anlagerung von Natriumalkylen an Ketone [3]). *Die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf Ketone* verläuft in der Weise, als ob sich Natriumalkyle intermediär bildeten; aus den Reaktionsprodukten lassen sich

---

[1]) Claisen, B. 26, 2731 (1893); 29, 1005, 2931 (1896); 31, 1010, 1019, 1022 (1898); 33, 3778 (1900); 36, 3664, 3670 (1903). A. 281, 312; 291, 43; 297, 3, 28.

[2]) Claisen, B. 40, 3903 (1907).

[3]) P. Schorigin, B. 41, 2711 (1908).

nämlich *die entsprechenden tertiären Alkohole oder deren Anhydratationsprodukte* (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) isolieren:

$$R \cdot Na + R' \cdot CO \cdot R'' = R(R')(R'')C(ONa).$$

Nach dieser Methode wurden z. B. die folgenden Verbindungen dargestellt: Diphenyl-äthyl-karbinol aus Benzophenon, Äthyljodid und Natrium; Diphenyl-isobutyl-äthen aus Benzophenon, Isoamylbromid und Natrium; Phenyl-isoamyl-methyl-karbinol aus Acetophenon, Isoamyljodid (bez. -bromid) und Natrium:

Allerdings ist zu bemerken, daß diese tertiären Alkohole durchaus nicht die einzigen Reaktionsprodukte sind; im Gegenteil verlaufen dabei gleichzeitig noch mehrere andere Reaktionen, so daß die Ausbeute an tertiären Alkoholen ziemlich klein ist und zwischen 5—10% der Theorie schwankt.

Darstellung von Diphenyl-äthyl-karbinol $(C_6H_5)_2C(OH)(C_2H_5)$ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethyljodid und Benzophenon. In einem geräumigen Kolben mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen ist, erhitzt man gelinde ein Gemisch von 21,5 g Natriumdraht, 30 g Äthyljodid, 30 g Benzophenon und 150 ccm trockenem Benzol; nach kurzer Zeit fängt eine sehr heftige Reaktion an, die man durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser mildern muß. Nachdem das Sieden, welches etwa eine Stunde lang dauert, aufgehört hat, entfernt man das Eiswasser und erhitzt den Kolben während mehrerer Stunden auf einem Ölbade (Temperatur ca. 110°) und läßt schließlich bei Zimmertemperatur stehen. Nun gießt man die braune benzolische Lösung vom Niederschlag ab und wäscht ihn noch mehrmals mit Äther aus; die vereinigten benzolischen und ätherischen Lösungen versetzt man allmählich mit Wasser und wäscht im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert den Äther und das Benzol ab. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Rückstandes gelingt es, eine beim Abkühlen kristallinisch erstarrende Fraktion mit dem Siedepunkt 175—180° bei 17 mm Druck zu isolieren. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ca. 3 g farbloser Kristalle von Diphenyl-äthyl-karbinol mit dem Schmelzpunkt 94—95°. Die Ausbeute beträgt ca. 8% der theoretischen.

e) *Anlagerung von Blausäure.* Die Reaktion verläuft unter Bildung von Zyanhydrinen

$$CH_3 \cdot CHO + HCN = CH_3 \cdot CH\langle^{OH}_{CN}; \qquad (CH_3)_2\,CO + HCN = (CH_3)_2 : C\langle^{OH}_{CN}$$

Aldehydzyanhydrin oder Nitril der α-Oxypropionsäure — Acetonzyanhydrin

Die Zyanhydrine haben, gerade in der neuesten Zeit, viel Verwendung gefunden als Ausgangsmaterial zur Gewinnung anderer Verbindungen, wie z. B. α-Oxysäuren und α-Aminosäuren.

Bis vor kurzem bestand wohl die gebräuchlichste Darstellung von Oxynitrilen aus Ketonen darin, daß man die Lösung des betreffenden Ketons in Äther (oder einem anderen, mit Wasser nicht mischbaren Mittel) über Zyankalium schichtete und alsdann sehr langsam unter Kühlung konzentrierte Salzsäure einfließen ließ oder trockenes Chlorwasserstoffgas in das Gemisch einleitete[1]). Nach dieser Methode läßt sich aber selten in wäßrigen Lösungen arbeiten, was für die Technik der Darstellung von Ketonzyanhydrinen eine Verteuerung des Produktes bedeutet.

Bequemer und billiger als nach dieser Reaktion lassen sich die Zyanhydrine in folgender Weise erhalten[2]):

Man versetzt Aldehyde oder Ketone bz. Gemische, welche dieselben enthalten, mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung und führt die so erhaltenen, vorher von Verunreinigungen getrennten Additionsprodukte durch Einwirkung

[1]) Man vgl. auch A. J. Ultée, Rec. trav. chim. Pays Bas 28, 1 (1909).
[2]) Bucherer u. Grolée, B. 39, 1224 (1906).

räßriger, konzentrierter Lösungen von Zyaniden in die Nitrile über. Die Reaktion verläuft z. B. bei Ketonen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} + KNaSO_3.$$

Darstellung von Acetonzyanhydrin. Man schüttelt zunächst ein Mol. Aceton nit einem Mol. konzentrierter Natriumbisulfitlösung kräftig zusammen, wobei sich nach em Erkalten Kristalle von Acetonbisulfit ausscheiden. Nunmehr läßt man eine gesättigte, räßrige, äquimolekulare Zyankaliumlösung langsam zufließen. Es scheidet sich das Acetonyanhydrin als hellgelbes, akridinähnlich fluoreszierendes Öl ab. Diese ölige Schicht wird in inem Scheidetrichter von der wäßrigen getrennt. Da das Acetonzyanhydrin wasserlöslich st, so wird die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther ausgezogen und die so erhaltene zweite Portion Nitril der ersten hinzugefügt.

9. Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone. Es vereinigt sich mit ihnen zu Phenylhydrazonen von der allgemeinen Formel

$$R_1R_2C = N \cdot NHC_6H_5.$$

Die zuerst von Emil Fischer beim Acet- und Benzaldehyd studierte Reaktion

$$R \cdot CH : O + H_2N \cdot NHC_6H_5 = R \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O$$

st in außerordentlich zahlreichen Fällen zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen benutzt worden [1]).

Als **Reagens** verwendet man zweckmäßig eine Mischung, welche aus leichen Volumen Phenylhydrazin und 50 %iger Essigsäure, verdünnt mit etwa er dreifachen Menge Wasser, besteht. Da dieselbe sich beim Aufbewahren in chlecht verschlossenen Gefäßen oxydiert, ist es zweckmäßig, sie vor jedem Veruche frisch zu bereiten. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen der Base und 50 %iger Essigsäure. So scharf im allgemeinen die Hydrazinreaktion in den eben geschilderten Ausführungsarten zum Nachweis der Karbonylgruppe ist, so schwer fällt es unter gewissen Umständen, die gebildeten Hydrazone in fester Form zu rhalten. Bisweilen kann diese Schwierigkeit dadurch überwunden werden, daß man das Keton in Eisessig auflöst, einen kleinen Überschuß von Phenylhydrazin zusetzt und in der Kälte stehen läßt. Nach wenigen Stunden scheiden ich dann die Hydrazone fast vollständig und meist in schönen Kristallen aus.

In einzelnen Fällen sind *Hydrazone dargestellt worden durch Vermischen der Substanz mit der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel.* Vermischt man z. B. Karvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so erstarrt die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Kristallkuchen des Hydrazons [2]). Wird hierbei ein Überschuß von Phenylhydrazin angewandt, so läßt sich derselbe durch Waschen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure entfernen.

Die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Hydrazone werden nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure gewöhnlich us einem der gebräuchlichen Lösungsmittel wie Alkohol, Benzol usw. umkristallisiert. Wenn durch ihre geringe Löslichkeit in denselben die Reinigung erschwert wird, empfiehlt sich nach Neuberg [3]) die Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel.

---

[1]) E. Fischer, A. 190, 136 (1878); B. 16, 661, 2241 (1883); 17, 572 (1884); 22, 90 (1889); 30, 1240 (1897). [2]) Baeyer, B. 27, 813 (1894).
[3]) C. Neuberg, B. 32, 3384 (1899); C. Bertrand, C. r. 130, 1332 (1900).

Die eben angeführten Methoden lassen sich zur Gewinnung von Hydrazonen sowohl in der aliphatischen als auch in der aromatischen Reihe benutzen. Es ist indessen darauf aufmerksam zu machen, daß orthodisubstituierte aromatische Ketone zufolge des hindernden Einflusses der Substituenten häufig nicht mit Phenylhydrazin reagieren.

Die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit α-ständiger Doppelbindung lagern sich leicht in Pyrazolabkömmlinge um [1], z. B.

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{C(CH_3)_2{=}CH-CO\cdot CH_3} + H_2N\cdot NHC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{Phenylhydrazon}}{C(CH_3)_2{:}CH-C{:}(N\cdot NHC_6H_5)\cdot CH_3} \rightarrow$$

$$\begin{array}{c} H_2C\text{——}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C \qquad N \\ N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Phenyl-trimethylpyrazolin

Die Umlagerung tritt in manchen Fällen von selbst ein, während sie in anderen erst beim Erhitzen auf hohe Temperatur erfolgt [2].

10. H. Strache hat eine Methode ausgearbeitet zur quantitativen Bestimmung des Karbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone. Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf dieselben und der quantitativen Ermittlung des Überschusses durch Oxydation des letzteren mit Fehlingscher Lösung, indem der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen wird. Bezüglich der Ausführung der Methode muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden [3].

Mit Hilfe dieser Methode haben Benedikt und Strache [4] den quantitativen Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ätherische Öle studiert und dadurch ein Maß für deren Gehalt an Aldehyden und Ketonen gewonnen. Sie haben für eine große Anzahl von ätherischen Ölen die Karbonylzahlen bestimmt. Unter „Karbonylzahl" versteht man den in Zehntelprozenten ausgedrückten Gehalt der ätherischen Öle an Karbonylsauerstoff. Zur Bestimmung der Karbonylzahl wird nach den Angaben der genannten Forscher das ätherische Öl in verschlossenen Wägefläschchen abgewogen, mit Alkohol in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und mit den wäßrigen Lösungen von gewogenen Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natriums vermischt. Die in Reaktion zu bringenden Quantitäten sind von der vermutlichen Größe der Karbonylzahl abhängig. Man erwärmt die Mischung eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Dabei scheidet sich das Hydrazon samt dem unverändert gebliebenen Anteile des Öles entweder flüssig oder in Form kristallinischer Flocken farblos oder orangegelb ab. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, oxydiert 50 ccm des Filtrates mit Fehlingscher Lösung und mißt das Volumen des entstehenden Stickstoffs. Rieger [5] verwendet bei diesen Bestimmungen an Stelle der Fehlingschen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15 %iger Kupfersulfatlösung und 15 %iger Natronlauge. Es hat das den Vorteil, daß man bei Zimmertemperatur arbeiten kann.

---

[1]) Knorr und Blank, B. 18, 931 (1885); E. Fischer und Knoevenagel, A. 239, 194; Curtius und Wirsing, J. pr. [50], 51.

[2]) Auwers u. R. Müller, B. 41, 4230 (1908). [3]) H. Strache, M. 13, 299 (1892).

[4]) R. Benedikt und H. Strache, M. 14, 270 (1893).

[5]) Riegler, Z. anal. Ch. 40, 94 (1901).

Die Phenylosazonreaktion zum Nachweis von Aldehyd- und Ketonalkoholen soll in einem späteren Kapitel behandelt werden.

Anwendung von Substitutionsprodukten des Phenylhydrazins zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen.

Die Substitutionsprodukte des Phenylhydrazins reagieren auf Aldehyde und Ketone ebenso wie Phenylhydrazin selbst: unter Wasseraustritt bilden sich substituierte Phenylhydrazone, von denen manche für analytische Zwecke Bedeutung erlangt haben.

Nach einem Vorschlage von E. Bamberger[1]) benutzt man zum Nachweis und zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen das nach der Bamberger-Krausschen Vorschrift sehr leicht zugängliche *Paranitrophenylhydrazin.*

In der Regel fügt man die wäßrige Lösung seines Chlorhydrats der — wenn möglich ebenfalls wäßrigen — Lösung des Untersuchungsobjektes hinzu; ist dieses Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer, essigsaurer usw. Lösung zur Anwendung. Das p-Nitrophenylhydrazin dürfte vor dem p-Bromphenylhydrazin und dem nachher zu erwähnenden Semikarbazid den Vorzug besitzen, daß sich die ihm entsprechenden Hydrazone im allgemeinen nicht nur durch Kristallisationsfähigkeit, sondern auch durch angenehme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen. Vorzüglich eignet sich p-Nitrophenylhydrazin beispielsweise zum Nachweis und zur Abscheidung ganz geringer Mengen von Aceton oder von Formaldehyd[2]); äußerst verdünnte wäßrige Lösungen reagieren noch bei Zusatz vom Chlorhydrat der Base nach kurzem Stehen oder beim Anwärmen. Das Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $H_2C=N \cdot NH \cdot C_6H_4\,NO_2$ kristallisiert aus erkaltendem Benzol in moosartig gruppierten, glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 181—182°. E. Hyde hat eine größere Anzahl von p-Nitrophenylhydrazonen dargestellt und sie für Identifizierungszwecke genau beschrieben[3]).

11. Das *Semikarbazid* $H_2N \cdot NH — CO — NH_2$ gestattet, die meisten Ketone und Aldehyde mit größter Leichtigkeit in kristallisierende Derivate, die Semikarbazone, überzuführen.

$$RR_1 : C : O + \underset{\text{Semikarbazid}}{H_2N\,NH \cdot CO \cdot NH_2} = RR_1 : C : N \cdot NH \cdot CONH_2 + H_2O.$$

Namentlich leistet das Semikarbazid ausgezeichnete Dienste bei Isolierung und Charakterisierung von komplizierten Ketonen und Aldehyden der Terpenreihe, da die Verbindungen derselben sehr schön kristallisieren, große Verschiedenheiten und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt aufweisen[4]). Die Phenylhydrazone kristallisieren in dieser Gruppe meistens nur schwierig und sind leicht zersetzlich. Vielfach hat man sich deshalb zur Reindarstellung der Oxime bedient, indessen lassen auch diese in einigen Fällen im Stich; so ist z. B. das Oxim des Karvons flüssig. Baeyer[5]) gibt folgende *Vorschrift für die Darstellung der Semikarbazone von Ketonen*: Das salzsaure Semikarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und

[1]) E. Bamberger, B. 32, 1806 (1889); 34, 546 (1901).
[2]) Bamberger u. Sternitzky, B. 26, 1306 (1893).
[3]) E. Hyde, B. 32, 1810 (1899).
[4]) Thiele u. Stange, B. 27, 45 (1894); Baeyer, B. 27, 1918 (1894).
[5]) Baeyer, B. 27, 813 (1894).

dem betreffenden Keton versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völlige Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwank zwischen einigen Minuten und vier bis fünf Tagen. Das Ende der Reaktio wird daran erkannt, daß Wasser eine völlig kristallisierende Substanz aus scheidet. Bisweilen vergehen indessen auch Stunden bis zum Festwerden de ausgeschiedenen Öles.

Zelinsky[1]) hat sich eingehend mit der Untersuchung von Semikarbazonen zyklischer Ketone beschäftigt. Nach ihm erfolgt di Bildung dieser Semikarbazone außerordentlich leicht bei der Einwirkung de wässerigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat auf di Ketone bei gewöhnlicher Temperatur, so daß in folgender Weise zu verfahre ist: 20 g Semikarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat werden in 60 g Wasse gelöst. Dieses Reagens hat sich als am geeignetsten erwiesen. Es wird i etwas überschüssigem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons ge bracht. Beim Schütteln beginnt alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasse schwer löslichen Semikarbazone. In Fällen, wo eine solche nicht sofort erfolgt genügt es, einige Tropfen acetonfreien Methylalkohols zuzufügen um die als baldige Abscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen können größten teils aus reinem Methylalkohol umkristallisiert werden. In manchen Fällen is es zweckmäßig, mit freiem Semikarbazid zu arbeiten, dessen alkoholische Lösung man aus Semikarbazidchlorhydrat mit der äquivalenten Menge Natriumäthyla bereitet.

12. C. Neuberg und W. Neimann haben eine Methode zur Isolierung von Aldehyden und Ketonen beschrieben, welche sich gründet auf die Fähigkei der *Thiosemikarbazone* genannten Substanzen $(R')(R)C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$, mi einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden[2]). Der Vortei dieses Verfahrens liegt darin, daß die Thiosemikarbazone — sie mögen fes oder flüssig sein — selbst nicht isoliert zu werden brauchen, daß sie in Form der Metallsalze aus Gemischen mit anderen Substanzen gefällt und in die Aldehyde bez. Ketone zurückverwandelt werden können. Man erhält geeignete Salze der Thiosemikarbazone mit Silbernitrat und Kupferacetat, ferner mit Quecksilberjodidjodkalium, Merkuriacetat oder Merkuricyanid. Die Quecksilberverbindungen sind meist kristallinisch und in heißem Wasser löslich, lassen sich also auch umkristallisieren; die Kupfer- und Silbersalze sind amorph und in Wasser, Alkohol und Äther vollständig unlöslich. Insbesondere empfiehlt sich die Abscheidung der Thiosemikarbazone als Silberverbindungen. Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemikarbazone oder ihrer Silbersalze direkt mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet man zweckmäßig Phtalsäureanhydrid, das auch zur Spaltung von Semikarbazonen benützt worden ist[3]).

Als Beispiel führen wir die **Darstellung des Acetophenon-Thiosemikarbazons $(C_6H_5)(CH_3)C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ an.** Es entsteht aus den Komponenten beim zweistündigen Kochen am Rückflußkühler in wässerig-alkoholischer Lösung. Beim Eindampfen scheidet es sich als bald erstarrendes Öl aus. Es schmilzt bei 108°. Die Silberverbindung kann aus verdünnten Lösungen als weißes Pulver erhalten werden.

---

[1]) N. Zelinsky, B. 30, 1541 (1897).
[2]) C. Neuberg u. W. Neimann, B. 35, 2049 (1902).
[3]) Tiemann u. Schmidt, B. 33, 3721 (1900); 34, 1930 (1901).

13. Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen mit Amidoguanidin. Das Amidoguanidin reagiert mit Aldehyden und Ketonen nach der leichung

$$C\begin{matrix}\diagup NH\cdot NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + O:CRR_1 = C\begin{matrix}\diagup NH\cdot N=CRR_1\\ =NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Amidoguanidin — Aldehyd oder Keton

Die Pikrate dieser Amidoguanidinverbindungen zeigen große Kristallisationsihigkeit und können deshalb bei dem Studium komplizierter Ketone und Aldehyde ute Dienste leisten.

Die von Thiele gegebene **Vorschrift zur Darstellung der Pikrate von Amidouanidinderivaten von Ketonen** lautet folgendermaßen [1]: Salzsaures Amidoguanidin wird it wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur ösung notwendige Menge von Alkohol zugefügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion endigt. Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base it Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterlassene Öl wird in heißem Wasser ıspendiert und mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen ɔrnig-kristallinischen Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag wird endlich je nach er Lösung aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Für die Kondensation von Amidoguanidin mit aromaischen Aldehyden ist es nach Angaben von Thiele und Bihan [2] ganz igemein vorteilhaft, das Amidoguanidinnitrat in saurer Lösung zu verwenden, obei die Nitrate der Kondensationsprodukte wegen ihrer Schwerlöslichkeit ofort fast vollständig ausfallen. Die wäßrige Lösung des Amidoguanidinsalzes ird mit dem betreffenden Aldehyd zusammengeschüttelt oder mit einer koholischen Lösung desselben vermischt. Auf Zusatz eines Tropfens Salpeteriure tritt sofort die Kondensation ein und man erhält ein reines Nitrat des ondensationsproduktes, aus dem sich durch Kalilauge die Base abscheiden läßt.

14. Benzhydrazide und Nitrobenzhydrazide. Die Reaktion zwischen ldehyden bez. Ketonen und den Acidylhydrazinen verläuft im Sinne der Gleichung:

$$R\cdot \overset{O}{\underset{}{C}}—NH\cdot NH_2 + O:CH\cdot R = R\cdot \overset{O}{C}—NH\cdot N:CH\cdot R + H_2O.$$

Die Kondensationsprodukte von Benzhydrazid sowie o-, m- und p-Nitroenzhydrazid mit Aldehyden bez. Ketonen sind gut kristallisierende, schwer sliche Verbindungen, die insbesondere geeignet sind, um die Aldehyde aus hr verdünnten Lösungen abzuscheiden [3]. Die Reaktion tritt bei den Aldehyden hon in der Kälte ein, wenn die in Wasser oder Alkohol gelösten Komponenten ısammen geschüttelt werden, so mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, ırfurol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd usw. Die Ketone, namentlich die aromaschen, reagieren vornehmlich erst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, ıne Zusatz von Wasser auf die Benzhydrazide.

Namentlich können die Nitrobenzhydrazide Verwendung finden, um npfindliche Aldehyde oder Ketone in unlösliche, gut kristallisierte Kondentionsprodukte zu verwandeln, z. B. in Fällen, in denen Phenylhydrazin hmierige, Benzhydrazid zu wenig schwerlösliche Produkte ergibt.

Auch mit den Zuckern reagieren die Benzhydrazide und H. Wolff hat ezeigt, daß man mit ihrer Hilfe die Aldosen aus Sirupen isolieren kann [4].

---

[1]) Baeyer, B. 27, 1919 (1894). [2]) Thiele u. Bihan, A. 302, 302 (1898).
[3]) Curtius u. Mitarbeiter, J. pr. (2) 50, 275, 295 (1894); 51, 165, 353 (1895).
[4]) H. Wolff, B. 28, 160 (1895).

15. Die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole als Differential-reagenzien zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen.

A. Einhorn[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid (I) sich namentlich in verdünnter alkoholischer Lösung leicht mit Aldehyden zu Kondensationsprodukten von der allgemeinen Formel (II) vereinigt.

I $C_6H_4(-O \cdot CONH \cdot NH_2)(-OH)$ II $C_6H_4(-O \cdot CO \cdot NH \cdot N = CH \cdot R)(-OH)$

Es sind das meistens schwer lösliche und gut kristallisierende Verbindungen, die gegenüber den im vorhergehenden erwähnten Kondensationsprodukten mit Benz- und Nitrobenzhydrazid, Semikarbazid und Semioxamazid die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien aufzulösen und mit Säuren wieder unzersetzt auszufallen. So z. B. scheidet sich, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Lösung von Brenzkatechinkohlensäurehydrazid in der Wärme die molekulare Menge Benzaldehyd gibt, beim Umschütteln sofort die Benzalverbindung ab, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° kristallisiert.

Im Gegensatz zu der Fähigkeit, sich leicht mit Aldehyden zu verbinden, steht das Unvermögen des Brenzkatechinkohlensäurehydrazids, unter gleichen Umständen mit Ketonen in Reaktion zu treten. Zwar liefern unter bestimmten Bedingungen, nämlich wenn man Eisessig oder Chlorzink als Kondensationsmittel anwendet, gewisse Arylmethylketone $X - CO - CH_3$ mit dem Brenzkatechinkohlensäurehydrazid Kondensationsprodukte vom Typus

$$C_6H_4(-O \cdot CO \cdot NH \cdot N = C\langle^{CH_3}_{R})(-OH),$$

während unter den gleichen Umständen andere Ketone, wie z. B. Aceton, Diäthylketon, Acetessigester, Äthylphenylketon, Benzophenon, Menthon, Pulegon, Diketohexamethylen usw., nicht zur Reaktion gebracht werden konnten.

Da also in verdünnter alkoholischer Lösung das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen in Reaktion gebracht werden kann, so ist dasselbe von Wert als Differentialreagens zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen.

Es lag nahe, auch das Resorzinkohlensäurehydrazid (III) und das Hydrochinonkohlensäurehydrazid (IV)

III $C_6H_4(OH)(-O - CO - NH \cdot NH_2)$ IV $C_6H_4(OH)(O - CO - NH - NH_2)$

auf das Verhalten gegenüber Aldehyden und Ketonen zu untersuchen; hierbei ergab sich, daß diese Verbindungen genau wie das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid sich verhalten[2]).

[1]) A. Einhorn, A. 300, 135 (1898); 317, 190 (1901).
[2]) A. Einhorn und R. Escales, Ann. Chem. 317, 196, 201 (1901).

16. Kondensation von Aldehyden mit Dithiokarbazinsäureestern. Ihr Analogon finden die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole in den Kaliumsalzen und Estern der Dithiokarbazinsäuren $R \cdot NH - NH \cdot CS \cdot SX$, welche sich nach den Untersuchungen von Busch ausschließlich mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen verbinden[1]).

Die Dithiokarbazinsäuren der allgemeinen Form $R \cdot NH \cdot NH \cdot CSSH$ entstehen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Hydrazine. Die Kalisalze wie die Ester derselben besitzen eine ausgesprochene Neigung, bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, von Phosgen sowie von Aldehyden in ringförmige Verbindungen überzugehen.

Die Kondensation von Dithiokarbazinsäuren mit Aldehyden führt zu Abkömmlingen des zweifach hydrierten Thiobiazols gemäß der Gleichung:

$$R'CHO + \begin{array}{c} RNH - N \\ \quad \| \\ SH \diagup CSH \end{array} = R' \cdot HC \begin{array}{c} RN - N \\ | \qquad \| \\ \diagdown S \diagup \end{array} CSH + H_2O.$$

Diese Synthese kann mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden durchgeführt werden, und zwar sowohl mit den Kaliumsalzen als auch mit den Estern der Dithiokarbazinsäuren, in welch letzterem Falle Äther der Thiobiazolinthiole entstehen.

Darstellung von Phenylthiobiazolinthiol durch Einwirkung von Formaldehyd auf phenyldithiokarbazinsaures Kalium. Man löst das Kaliumsalz in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit einem Überschuß an Formaldehyd (in 40%iger wäßriger Lösung) und erwärmt nun langsam auf 40—50°. Nach dem Erkalten filtriert man von geringen Ausscheidungen ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure; aus der dabei entstehenden weißen Milch wird durch kräftiges Schütteln ein gelbliches Harz abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wird aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so weiße derbe Blättchen, die bei 112° schmelzen.

Bei der Leichtigkeit, mit der die Aldehyde mit den Dithiokarbazinsäuren reagieren, stand zu erwarten, daß die Ketone dieselben Kondensationen eingehen würden. Das trifft aber nur für die niederen Glieder der aliphatischen Reihe zu, und auch hier verläuft die Reaktion viel träger wie bei den Aldehyden. Schon mit Acetophenon ist eine Kondensation nicht mehr zu erzielen. Die Ester der Dithiokarbazinsäuren lassen sich infolge ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit überhaupt nicht mehr mit Ketonen kondensieren, auch nicht mit den niederen Gliedern der aliphatischen Reihe.

17. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone[2]). Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ entstehen schwefelhaltige Körper (I), die als substituierte Ketodithiole des hypothetischen Penthiophens aufzufassen sind.

$$R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R + 2CS_2 + 4KOH = R \cdot C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \| \qquad \| \\ SC \qquad CS \end{array} C \cdot R + 4H_2O + 2K_2S$$

$$R \cdot C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \| \qquad \| \\ SC \qquad CS \end{array} C \cdot R + K_2S = \begin{array}{c} \text{I} \\ \quad \end{array} R \cdot C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \| \qquad \| \\ KS \cdot C \qquad C \cdot SK \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array} C \cdot R$$

---

[1]) M. Busch, J. pr. 60, 25 (1899).

[2]) H. Apitzsch, B. 37, 1599 (1904); 38, 2888 (1905); 41, 4028, 4039, 4047 (1908).

Darstellung der Säure $C_7H_8OS_3$. In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolbe von ca. 700 ccm Inhalt werden 50 g Diäthylketon, 130 g gepulvertes Ätzkali und 180 Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Da Gemisch färbt sich allmählich dunkelbraun und nach längerem Stehen beginnt unter Er wärmung eine Reaktion, die sich unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs innerhal einer Stunde vollzieht. Die Reaktion läßt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade wesent lich beschleunigen, doch empfiehlt sich das Verfahren wegen der in großer Menge ent stehenden harzigen Nebenprodukte nicht. Nach Beendigung der Reaktion wird die über stehende Flüssigkeit — überschüssiges Keton und Schwefelkohlenstoff — von der festen Mass abgegossen, diese mit Wasser aufgenommen und der Rest des Schwefelkohlenstoffs und Keton durch Extrahieren mit Äther entfernt. Aus der alkalischen Flüssigkeit, welche von dem i ihr gelösten Äther durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstrnms befreit ist, wird schließlic unter guter Abkühlung durch verdünnte Salzsäure die freie Säure unter lebhafter Schwefel wasserstoffentwicklung abgeschieden, nachdem die anfangs gebildeten harzigen Schmiere möglichst abfiltriert sind. Die Säure bildet so einen braunroten, noch teilweise verharzte Niederschlag, der durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen mit Natronlauge bez. ver dünnter Salzsäure gereinigt werden kann. Einen bequemen Weg zur Reindarstellung diese und ähnlicher Säuren bietet ihr Verhalten gegen Natriumacetatlösung, worin sie im Gegensatz zu den harzigen Schmieren leicht löslich sind. Nach dem Digerieren mit Natriumacetat und Aus fällen mit verdünnten Mineralsäuren stellt die Säure einen hellorange bis dunkelgelb gefärbten meist schon in Nadeln kristallisierten Niederschlag dar, der sich gut absaugen und mit Wasser dem etwas Salzsäure zugefügt wird, auswaschen läßt.

18. Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und zyklische Ketone. Nach J. v. Braun[1]) verhält sich das leicht zugängliche Diphenyl methan-dimethyl-dihydrazin $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$ gegen Ke tone der Fett- und aromatischen Reihe passiver als gegen Aldehyde. Es entsteht, wenn man die Dinitrosoverbindung des p-Dimethyl diamido-diphenylmethans mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert,

$$[NO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 : CH_2 \longrightarrow [NH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 : CH_2$$

Es schmilzt bei 102°, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Von verdünnten Säuren wird es in reinem Zustand klar aufgenommen. J. v. Braun glaubte, in dem Dihydrazin ein Reagens gefunden zu haben, welches eine schnelle Unterscheidung zwischen Ketonen und Aldehyden gestattet. Bei näherer Untersuchung zeigte sich indessen, daß diese Vermutung in so allgemeiner Form nicht zutrifft. Denn auch manche Ketone, insbesondere Diketone, reagieren augenblicklich mit dem Dihydrazin.

Sehr interessant gestaltet sich die Reaktion mit dem Dihydrazin bei Ketonen mit ringförmig gebundenem Karbonyl, wie z. B. beim Zyklohexanon. Bringt man Zyklohexanon (2 Mol.) mit einer essigsauren Lösung des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins (1 Mol.) zusammen, so findet langsam eine Verwandlung des leicht beweglichen Ketons in ein zähes, dunkles Öl statt, welches wahrscheinlich das Hydrazon darstellt. Setzt man dagegen dem Gemenge von vornherein ganz wenig verdünnte Schwefelsäure zu, so entsteht ein bistetrahydriertes Dikarbazol der Diphenylmethanreihe vom Schmelzpunkt 175°:

$$CH_2 \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2 + C_6H_{10}O \longrightarrow CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_{10}]_2$$

$$= 2NH_3 + CH_2 : \left[N \cdot CH_3 \right]_2$$

[1]) J. v. Braun, B. 41, 2169, 2604 (1908).

Der Ringschluß erfolgt sehr leicht schon bei relativ kurzem Stehen in er Kälte.

Was den praktischen Wert dieser Dikarbazolbildungseaktion betrifft, so liegt er darin, daß von den Substitutionsprodukten es Zyklohexanons einige ganz bestimmte sich ihm analog verhalten, andere agegen dem Dihydrazin gegenüber resistent sind. Wie das Zyklohexanon veralten sich seine p- und m-Substitutionsprodukte. Sie liefern die entsprechenden Karbozolabkömmlinge vom Schmelzpunkt 143° bez. 200°.

Versucht man dagegen z. B. o-Methylzyklohexanon (I), Menthon (II), Dimethyl-(1.3)-zyklohexenon-(5) (III) oder Sabinaketon (IV)

CO (I) $\cdot CH_3$ — CO (II) $CH_3 \cdot$ / $\cdot C_3H_7$ — CO (III) $CH_3 \cdot$ / $\cdot CH_3$ — CO (IV) C_3H_7

it Diphenylmethandimethylhydrazin in schwefelsaurer Lösung in Reaktion u bringen, so bleibt auch bei längerem Stehen und bei Anwendung einer rößeren Menge Schwefelsäure das Keton unangegriffen. *Es ist demnach die Reaktionsfähigkeit mit dem Dihydrazin ein Kennzeichen der Gruppierung $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ in einem zyklischen Keton, deren Anwesenheit auf diesem Wege wegen der angenehmen Eigenschaften der entstehenden Di-Karbazole eicht und schnell erkannt werden kann.* Die Reaktion stellt sich der von Wallach[1]) genau untersuchten Kondensierbarkeit zyklischer Ketone mit aromatischen Aldehyden an die Seite, welche z. B. auch ausbleibt, wenn sich enachbart zur Ketongruppe ein Alkylrest im Kern befindet.

Es ist noch zu bemerken, daß Methyl-phenylhydrazin dem Diphenylethan-dihydrazin ähnlich, aber langsamer reagiert und unter Ammoniakbspaltung ölige, in Alkohol leicht lösliche Karbazolderivate liefert, welche zur harakteristik zyklischer Ketone nicht geeignet sind. Bei fünfgliedrigen Ketonen itt die Reaktion viel träger ein: schon Zyklopentanon reagiert bei Gegenwart on Schwefelsäure mit dem Diphenylmethandihydrazin erst bei längerem Stehen nter Bildung von Ammoniak.

Zu dem eingangs erwähnten verschiedenen Verhalten es Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins gegen Ketone nd Aldehyde sei noch folgendes bemerkt. Phenylhydrazin reagiert it dem Keton- und Aldehydsauerstoff bekanntlich gleich rasch. Etwas anders egen die Verhältnisse schon bei alkylierten Hydrazinen. Bei ihnen ist die eaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden größer als gegenüber Ketonen; so z. B. tzt das Äthylen-diphenyl-dihydrazin der Kondensation mit Ketonen einen sehr roßen Widerstand entgegen, während es mit Aldehyden leicht reagiert. Noch ehr tritt dieser Unterschied beim Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin hervor. ldehyde reagieren damit mit größter Leichtigkeit und momentan, wenn man e in z. B. essigsaurer Lösung zusammenbringt; aromatische Aldehyde liefern abei Kondensationsprodukte, die in den meisten organischen Lösungsmitteln hwer, zum Teil unöslich sind, so daß sie mit dem Reagens in sehr kleinen engen nachgewiesen werden können. Fettaldehyde werden in Kondensationsrodukte verwandelt, die zwar im allgemeinen löslicher sind, von Alkohol jedoch

[1]) Wallach, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1907, 400.

z. B. nur schwer in der Kälte aufgenommen werden, von Formaldehyd an b[illegible] zu den höchsten Gliedern hinauf fest sind und daher sehr gut zur Charakteristi[illegible] der Aldehyde verwendet werden können. Im Gegensatz hierzu reagieren viel[illegible] Fettketone, wie Aceton, Diäthylketon und weitere Homologe mit dem Dihydrazi[illegible] in essigsaurer Lösung sehr träge und werden auch beim Erwärmen mit de[illegible] reinen Base wenig angegriffen; bei aromatischen Ketonen, wie Acetopheno[illegible] tritt zwar eine Kondensation etwas leichter ein, diese verläuft aber immer noc[illegible] so langsam, daß eine Verwechslung mit den momentan reagierenden aromatische[illegible] Aldehyden ausgeschlossen ist. Methylglyoxal als Ketoaldehyd reagiert nur mi[illegible] der endständigen Aldehydgruppe.

Man wird also mit Hilfe des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin[illegible] nicht nur Aldehyde gut zu charakterisieren vermögen, sondern auch in viele[illegible] Fällen unterscheiden können, ob eine sauerstoffhaltige Verbindung der Keton[illegible] oder der Aldehydreihe angehört. Auch in der Zuckergruppe schein[illegible] sich das Reagens mit Vorteil verwenden zu lassen.

19. Oximierung der Aldehyde und Ketone. Hydroxylamin $H_2N \cdot OH$ verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen in ähnlicher Weise wie Phenyl[illegible] hydrazin. Es spaltet sich Wasser ab, und der Rest $(:N \cdot OH)$ tritt an die Stell[illegible] des Karbonylsauerstoffs in das Aldehyd- oder Ketonmolekül ein. Die so ent[illegible] stehenden Verbindungen, welche unter der Bezeichnung Oxime zusammen[illegible] gefaßt werden, nennt man Aldoxime, wenn sie von Aldehyden, Ketoxime[illegible] wenn sie von Ketonen abstammen.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CH:O} + H_2N \cdot OH = \underset{\text{Acetaldoxim}}{CH_3 \cdot CH:NOH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2C:O} + H_2N \cdot OH = \underset{\text{Dimethylketoxim oder Acetoxim}}{(CH_3)_2C:NOH} + H_2O.$$

Die Oxime werden, ähnlich wie die Hydrazone, beim Erhitzen mit Salz[illegible] säure unter Rückbildung der Aldehyde oder Ketone gespalten, und da sie häufi[illegible] gut kristallisierende, feste Körper sind, so finden sie ebenfalls Verwendung zu[illegible] Isolierung und Charakterisierung der Aldehyde und Ketone.

Zur **Darstellung von Aldoximen** läßt man gewöhnlich auf die Aldehyde (1 Mol.[illegible] eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumkarbonat ($1^1/_2$ Mol.[illegible] in der Kälte einwirken. Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wäßrig[illegible] alkoholischer Lösung.

Die Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht. Man kann zu ihrer Dar[illegible] stellung die Substanz in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Meng[illegible] Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade er[illegible] wärmen, schließt auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxyl[illegible] amin im Rohre ein und erhitzt acht bis zehn Stunden auf 160—180°. Im letzteren Fall[illegible] kann man aber statt der Oxime leicht deren Umlagerungsprodukte erhalten.

Nicht selten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung, also bei Gegenwart von Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat, auf das Keton einwirken zu lassen [1]).

Am besten ist es, nach einem Vorschlage von J. Schmidt [2]) und J. Söll dem Reaktionsgemisch von Keton und Hydroxylaminchlorhydrat zur Beseitigung der entstehenden Salzsäure die äquivalente Menge von Bariumkarbonat zuzusetzen. So gestaltet sich z. B. die **Darstellung des Fluorenonoxims** hiernach folgendermaßen: Eine Mischung von 10 g Fluorenon.

---

[1]) Man vgl. z. B. Auwers, B. 22, 605 (1889).
[2]) J. Schmidt u. J. Söll, B. 40, 2455, 4258 (1907).

50 ccm Alkohol, 5,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8,9 g Bariumkarbonat wird inf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, die Lösung heiß filtriert und der Rück- :and mit Alkohol nachgewaschen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung ristallisiert die Hauptmenge des Fluorenonoxims aus, das durch Waschen mit Vasser von beigemengtem Bariumchlorid befreit wird. Durch Einengen der lkoholischen Mutterlauge wird der Rest des Oxims erhalten.

Bestimmung der Aldehyde im Zitronenöl mittels Hydroxylaminchlor- ydrat. Die von Walther[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Aldehyde n Zitronenöl ändert A. H. Benett[2]) in folgender Weise ab: 20 ccm des itronenöls werden mit 20 ccm $^1/_2$-n-Hydroxylaminchlorhydratlösung in 80%igem lkohol gemischt und hierzu 8 ccm n. alkoholischer Kalilösung und 20 ccm arker Alkohol gegeben. Die Mischung wird eine halbe Stunde am Rückfluß- ühler gekocht, erkalten gelassen, auf 250 ccm aufgefüllt und unter Anwendung on Phenolphthalein neutralisiert. Die Flüssigkeit wird sodann mit $^1/_2$-n. Schwefel- iure titriert, indem man Tropfen einer sehr verdünnten Methylorangelösung auf ner weißen Platte verteilt und damit Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit isammenbringt. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure, abgezogen on der bei einem Leerversuch ohne Anwendung von Zitronenöl verbrauchten, bt die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins, durch Multiplikation it 0,076 erhält man das Gewicht des Zitrals. Diese Methode prüfte Benett it reinem Zitral und untersuchte selbst gepreßte Zitronenöle verschiedener erkunft, in denen der Zitralgekalt zwischen 4,3—5,2 % schwankte.

Beckmannsche Umlagerung.

Die Ketoxime erleiden leicht durch verschiedene Reagenzien (Acetyl- ilorid, Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessig, Eisessig und Essigsäure- ihydrid, Phosphorpentachlorid, Benzolsulfonsäurechlorid) *Umlagerung in Säure- nide*, eine Reaktion, welche nach ihrem Entdecker die Bezeichnung *„Beck- annsche Umlagerung“* führt. Über den Verlauf derselben herrscht noch eine vollkommene Klarheit, doch kann man annehmen, daß sie z. B. beim cetoxim nach folgendem Schema vor sich geht[3]):

$$\underset{\text{Acetoxim}}{CH_3 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot CH_3} \xrightarrow{-H_2O} CH_3 \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C} — CH_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot \underset{\underset{N \cdot CH_3}{\|}}{C(OH)} \longrightarrow \underset{\text{Methylacetamid}}{\underset{\underset{NH \cdot CH_3}{|}}{CH_3 \cdot CO}}$$

a) Die Umlagerung mittels Phosphorpentachlorid läßt ch folgendermaßen durchführen. Die stark verdünnte ätherische Lösung des treffenden Oxims wird mit Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Um- hütteln und starker Kühlung versetzt, bis schließlich ein erheblicher Über- huß desselben am Boden bleibt. Die dekantierte Flüssigkeit wird zur Zer- tzung des primär gebildeten Imidchlorids mit Eiswasser durchgeschüttelt und nterläßt alsdann bei dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen das ent- andene substituierte Amid.

b) Die Umlagerung mittels konzentrierter Schwefel- iure läßt sich erreichen durch einstündiges Erwärmen des Oxims mit zehn eilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

[1]) Walther, Pharm. Zentralh. 40, 621; C. 1899 II, 942.

[2]) A. H. Benett, The Analyst, 34, 14 (1909). [3]) Wallach, A. 346, 266 (1906).

Bei stereoisomeren Ketoximen nimmt die Beckmannsche Umlagerun einen verschiedenen Verlauf, und sie hat deshalb allgemein für die Konfigurationsbestimmung von Ketoximen Verwendung gefunden. Wi wählen als Beispiel die **Beckmannsche Umlagerung der Benzoïn-oxim in Pyridinlösung durch Benzolsulfonsäurechlorid** [1]).

1. α-Benzoin-oxim. Zur Umlagerung löst man 5 g Oxim in 20 ccm Pyridin, gil unter Abkühlung tropfenweise 4 g Benzolsulfonsäurechlorid zu und läßt das Reaktion gemisch etwa drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man zieht nach dem Ei gießen in verdünnte Schwefelsäure mit Äther aus und schüttelt die ätherische Lösung m einer 40 prozentigen Natriumbisulfitlösung. Im Äther bleibt Benzonitril zurück, währen durch Natronlauge aus der Bisulfitlösung Benzaldehyd ausgeschieden wird. Die Umlagerun vollzieht sich also nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ \| \quad \downarrow \\ N \cdot OH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \\ \vdots \\ N \end{array} + \begin{array}{c} OCH \cdot C_6H_5 \\ \\ H_2O \end{array}$$

2. β-Benzoin-oxim. Die Reaktion ist wie beim α-Oxim durchzuführen. Beim Aufnehmen der Reaktionsmasse in Schwefelsäure scheidet sich ein Öl ab, das beim Verdunste seiner ätherischen Lösung erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Äther werde farblose, bei 146° schmelzende Blättchen vom Anilid der Phenylglykolsäure erhalten:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ \nwarrow\| \quad \| \\ HO \cdot N \end{array} = \begin{array}{c} OC \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot HN \end{array}$$

20. Enolisierung von Aldehyden und Ketonen [2]). Aldehyde und Ketone welche eine CH_2-Gruppe der Karbonylgruppe benachbart enthalten, lassen sich bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid zu den entsprechenden Enolformen isomerisieren, welch letztere in Gestalt der Acetylderivate erhalten werden:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!CO \qquad \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH \end{array}\!\!>\!C \cdot OH$$

Ketonform — Enolform des Diäthylketons

Durch Erhitzen von **Diäthylketon** mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 205—215° (70 Stunden) entsteht das Acetylderiva der Enolform vom Siedepunkt 124—125°.

Der **Önanthaldehyd** (n-Heptanal) $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH : O$ vom Siedepunkt 42—43 liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler Enol-n Heptanalacetat

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot O \cdot COCH_3$$

vom Siedepunkt 76—79°.

21. Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Kohlenwasserstoffen siehe S. 351.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Phenolen siehe S. 353.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden untereinander s. S. 272 u. 301

Über Wasserabspaltung zwischen Ketonen untereinander s. Seite 356

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden und Karbonsäuren (bez deren Salzen oder Estern) *(Perkin-Claisensche Synthese)* siehe S. 358 und unter Karboxylgruppe.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und aromatischen Aminen siehe S. 359.

Über Wasserabspaltung zwischen o-Amidobenzaldehyd und Aldehyden Ketonen usw. (Synthese von Chinolinderivaten nach Friedländer) s. S. 360

---

[1]) A. Werner und Piguet, B. 37, 4295 (1904).

[2]) Semmler, B. 42, 584, 1161 (1909); Hancu, B. 42, 1161 (1909).

Über Wasserabspaltung zwischen Acetessigester und Aldehydammo-iaken (Pyridinsynthese nach Hantzsch) siehe S. 361.

Über Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (oder Ketonen) und Me-ıylketol siehe S. 362.

3. Quantitative Bestimmung.

Über die quantitative Bestimmung der Aldehyde vgl. S. 436 Nr. 5, 439 'r. 13, 445.

4. Eliminierung der Aldehyd- und Ketongruppe.

a) Aldehydgruppe.

1. Oxydation:

   CHO → COOH siehe 2. Bd. 22 ff., ferner unter Karboxylgruppe.

2. Reduktion:

   CHO → CH_2OH siehe 2. Bd. 143 ff.
   CHO → CH_3 siehe 2. Bd. 145.

b) Ketongruppe (vgl. auch unter Chinongruppe).

1. Oxydation:

   Siehe 2. Bd. 87.
   Keton → Lakton siehe 2. Bd. 39.
   Vgl. über Oxydation der Ketosäuren 2. Bd. 91 und unter Karboxylgruppe.
   Über Oxydation der α-Diketone siehe 2. Bd. 92.

2. Reduktion:

   CO → CHOH und CO → C(OH) siehe 2. Bd. 146 ff.
   CO → CH_2 2. Bd. 160 ff.
   CO → CH 2. Bd. 164 ff.

B. Polyaldehyde und Polyketone.

Dialdehyde, Ketoaldehyde und Diketone.

a) Dialdehyde.

Diese Verbindungen stellen ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial für die ;nthese verschiedener zyklischer Verbindungen dar.

1. Glyoxal (H·C:O)·(O:C·H), der einfachste Vertreter der Dialde-ıde, entsteht durch gemäßigte Oxydation des ihm entsprechenden Alkohols, 's Aethylenglykols, ferner des Aethylalkohols und Aethylaldehyds. Er wird ;wöhnlich durch vorsichtige Oxydation des Aethylalkohols mit Salpetersäure ırgestellt [1]*)*.

Bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak liefert Glyoxal neben anderen odukten eine zyklische Base, das Glyoxalin von der nebenstehenden Formel, welches bei

[1]) Ljubavin, B. 14, 2685 (1881); de Forcrand, 17, Ref. 168.

$$\begin{array}{l} HC \quad N \\ \| \quad \diagdown CH \\ HC \quad NH \end{array}$$

90° schmilzt und bei 263° siedet. Dasselbe ist die Stammsubstanz der Glyoxaline od[e] Imidazole und hat vor allem deshalb Bedeutung, weil sich von ihm, wie in der Neuze[it] erkannt wurde, das Alkaloid Pilokarpin ableitet.

2. Die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese durch Elektrolyse fett[-] saurer Salze (s. d.) ist von A. Wohl und H. Schweitzer[1]) auf Acetalsäure[n] angewandt worden. Es hat sich ergeben, daß durch Elektrolyse derselbe[n] mit verhältnismäßig nicht ungünstigen Ausbeuten die Doppelacetale vo[n] Dialdehyden entstehen.

Gewonnen wurden so bis jetzt das Doppelacetal des Bernstein[-] säurealdehyds und des Adipinsäuredialdehyds.

Darstellung des Doppelacetals des Bernsteinsäuredialdehyds. Das Kaliumsalz de[r] β-Diäthoxypropionsäure, dargestellt aus β-Oxypropiondiäthylacetal, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wurde elektrolysiert.

$$\begin{array}{l} KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{array} = 2K' + 2CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{array}$$

Kaliumsalz der β-Diäthoxypropionsäure — Diacetal des Sukzindialdehyds, Siedep. 116° bei 20 mm Druck.

Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Sukzin[-] diacetal der Sukzindialdehyd, $C:HC \cdot CH_2 — CH_2 \cdot CH:O$, der früher von Harrie[s] über das entsprechende Dioxim aus Pyrrol[1]) sowie aus Diallyl mittels Ozo[n] erhalten worden ist.

Ausführung der Elektrolyse vom Kaliumsalz der β-Diäthoxypropionsäure. Al[s] Zersetzungszelle dient ein Reagenzglas von ca. 4 cm Durchmesser und 17 cm Höhe. Das[-] selbe befindet sich in einem Becherglase, vollständig von fein gestoßenem Eis umgeben, da[s] nach Bedarf erneuert wird. Als Kathode dient ein 3 cm hohes, der inneren Glaswand dich[t] anliegendes Rohr aus Nickeldrahtnetz, als Anode ein ca. $1/2$ mm dicker, spiralförmig ge[-] wundener Platindraht (10 Windungen von 1 cm Durchmesser); Stromstärke 3 Ampere, Spannung 8—10 Volt. Während der Elektrolyse wird durch die Flüssigkeit ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet, um das entstehende Alkali möglichst schnell zu binden und eine gut[e] Mischung der Lösung herbeizuführen. Es werden jedesmal 20 g Acetalsalz in 10 ccm Wasse[r] angewendet, von dieser Lösung aber, die etwa 23 ccm beträgt, zunächst nur einige Kubik[-] zentimeter der Zersetzung unterworfen, weil zu Beginn reichlich ein feiner Schlamm auftritt der bald das halbe Reagenzglas erfüllt. Das heftige Schäumen hört auf, sobald sich da[s] entstehende Tetraacetal als ein gelbliches Öl oben abscheidet; dann kann allmählich der Res[t] der Acetallösung zugegeben werden. Nach 2—3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Bring[t] man den Inhalt des Gefäßes samt dem ausgeschiedenen Kaliumkarbonat in einen kleine[n] zylindrischen Scheidetrichter, so läßt sich die ölige Schicht, die das Tetraacetal enthält, leich[t] abheben. Die wäßrige Lösung wird ausgeäthert, der Äther mit der Hauptmenge des Acetal[s] vereinigt, mit Kaliumkarbonat getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vakuum frak[-] tioniert. Aus 20 g rohem Kaliumsalz entsprechend 40 g Chlorpropionacetal werden 6—7 g reines Diacetal erhalten.

Darstellung von Adipinsäuredialdehyd. Ausgangspunkt für die Elektrosynthes[e] des Adipinsäuredialdehyds ist das γ-diäthoxybuttersaure Kalium, das aus dem zuge[-] hörigen Nitril, dem β-Zyanpropionacetal, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ durch Verseifen er[-] halten wird:

$$\begin{array}{l} KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ KO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{array} = 2K' + 2CO_2 + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{array}$$

Kaliumsalz der γ-Diäthoxybuttersäure — Tetraacetal des Adipinsäuredialdehyds, Siedepunkt 155° bei 20 mm Druck

[1]) A. Wohl und H. Schweitzer, B. 39, 890 (1906).

Durch Hydrolyse des Acetals mit Schwefelsäure erhält man den Adipinsäure-ialdehyd $O:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:O$.

Baeyer und v. Liebig haben denselben aus α,α-Dioxykorksäure durch Oxydation it Bleisuperoxyd darzustellen versucht, aber auf diese Weise nur das innere Kondensations-odukt, den R-Pentenaldehyd, erhalten[1]). Er entsteht am glattesten aus dem Adipinurealdehyd durch Erhitzen (fünf Stunden bei 110°) mit der sechsfachen Menge Wasser im ohr unter beständigem Schütteln:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2 - C \cdot CHO \\ \cdot \qquad \| \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \end{matrix}$$

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß bei der Elektrolyse des diäthoxybuttersauren aliums auch Akroleïnacetal entsteht. Sie verläuft also in merklichem Maße auch im nne der Gleichung:

$$KOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 = 2K' + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + CH_2:CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$$

Der Succindialdehyd ist derjenige Grundkörper, der en einfachsten Übergang von der aliphatischen Reihe zu en drei wichtigen, typischen heterozyklischen Fünfringen, em Furan, Thiophen und Pyrrol gestattet.

a) Furan wird aus dem Dialdehyd beim Erhitzen mit Wasser gebildet, elche Reaktion wohl in folgender Weise verläuft:

$$\underset{\text{Succindialdehyd}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Zwischenprodukt}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CH{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ CH_2 \cdot CH{<}^{OH}_{OH} \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Furan}}{\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}{>}O.}$$

b) Die Umwandlung des Dialdehyds (I) in Pyrrol (III) läßt sich ielend beim Erwärmen mit Ammoniak und Essigsäure bewirken; man muß er wohl in erster Phase ein Aldehydammoniak-Additionsprodukt (II) annehmen:

$$I \begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ | \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix} \longrightarrow II \begin{matrix} CH_2 \cdot CH{<}^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2 \cdot CH{<}^{NH_2}_{OH} \end{matrix} \longrightarrow III \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}{>}NH.$$

c) Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid nach der Paalschen Methode[2]) dlich entsteht aus dem Butandial (I) das Thiophen (II).

$$I \begin{matrix} CH_2 \cdot CHO \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix} + P_2S_3 \longrightarrow II \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}{>}S.$$

3. Ketone, Ketoaldehyde und Dialdehyde entstehen nach Harries[3]) rch Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen und Spaltung der tstehenden Ozonide.

So entsteht aus Mesityloxyd und Ozon das Methylglyoxal ich folgenden Formeln:

[1]) C. Harries, B. 34, 1488 (1901); 35, 1183 (1902).
[2]) Baeyer und v. Liebig, B. 31, 2106 (1898).
[3]) Harries, B. 36, 1934 (1903); Harries und Türk, B. 38, 1630 (1905); Harries d Boegemann, B. 42, 439 (1909).

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3 \xrightarrow{O_3} (CH_3)_2C\underset{O:O:O}{\diagup\diagdown}CH\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \xrightarrow{+H_2O}$$

Mesityloxyd — Mesityloxydozonid

$$(CH_3)_2C\langle{}^{O}_{O} + O:CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O_2$$

Acetonsuperoxyd — Methylglyoxal

Über die **Darstellung** vgl. unter Ozonide S. 405.

In ähnlicher Weise läßt sich der Mesoxaldialdehyd $CHO\cdot CO\cdot CHO$ aus Phoro $(CH_3)_2C=CH\cdot CO\cdot CH=C(CH_3)_2$ darstellen.

b) Diketone.

α-Diketone oder 1,2-Diketone.

1. Einführung der Gruppe —CO—CO—.

1. Man erhält die α-Diketone oder 1,2-Diketone mit der charakteristische Gruppe —CO·CO— aus ihren Monoximen, den Isonitrosoketonen, welch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone entstehen, *durch Koche mit verdünnter Schwefelsäure.*

$$CH_3\cdot CO-CH_2\cdot CH_3 \xrightarrow{HNO_2} CH_3\cdot CO-C(NOH)\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot CO-CO\cdot CH_3$$

Methyläthylketon — Isonitrosomethyläthylketon, Diacetylmonoxim — Diacetyl

Darstellung von Diacetyl[1]). Es werden 850 ccm Methyläthylketon, 30 ccm Salz säure (1,19) und 1 l Amylnitrit zur Reaktion gebracht und das gebildete Diacetylmonoxi mit etwa 2 l einer verdünnten Natronlauge ausgeschüttelt. Je $^1/_2$ l dieser alkalischen Flüssig keit wird in einem 4-l-Kolben mit 1 l Wasser verdünnt und mit ca. 400 ccm 25 %iger Schwefe säure neutralisiert. Dann werden noch 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt un das Gemisch, das sich stark erwärmt hat, einer flotten Wasserdampfdestillation unterworfe Man destilliert 2 l über, wozu etwa $1^1/_2$ Stunden erforderlich sind. Von den aus den ver schiedenen Portionen vereinigten Destillaten werden je 3 l mit 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure versetzt und je 1 l abdestilliert, wiederum je 3 l dieser Destillationsstufe ver einigt und nach Zugabe von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure destilliert. In dem hierbe vorzulegenden Scheidetrichter fängt man 200 ccm auf, trennt das sich direkt abscheidend Diacetyl von der wäßrigen Lösung und destilliert weitere 500 ccm ab. Die vom Diacety abgehobenen wäßrigen Lösungen werden mit den letzten Destillaten vereinigt, die Flüssig keit mit Kochsalz gesättigt, abermals unter Vorlage eines Scheidetrichters destilliert un ca. 300 ccm aufgefangen. Das Diacetyl wird wiederum abgehoben und der Nachlauf, i gleicher Weise destilliert, ergibt dann den Rest der Ausbeute. Das Diacetyl wird mit Chlor kalzium getrocknet und rektifiziert. Auf diese Weise lassen sich in $2^1/_2$ Tagen beque 500—600 g Diacetyl darstellen. Man erhält aus 4 kg Methyläthylketon ca. 1300 g reine Diacetyl.

Das Dimethylglyoxim hat sich als außerordentlic empfindliches Reagens zum qualitativen Nachweis vo Nickel neben Kobalt und unter anderen Bedingungen vo Kobalt neben Nickel, sowie als anwendbar zur genaue quantitativen Nickelbestimmung erwiesen. Da der allgemeine Anwendung des Dimethylglyoxims dessen hoher Preis im Wege stand, ha Gandarin[2]) eine billige Darstellungsweise für diese Substanz ausgearbeite Sie besteht im Nitrosieren und darauf folgenden Oximieren von Methyläthylketon

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot C(NOH)\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot CH_3$$

---

[1]) Diels und Mitarbeiter, B. 35, 3290 (1902); 40, 4336 (1907).

[2]) A. Gandarin, J. pr. (2), 77, 414 (1908).

Darstellung von Dimethylglyoxim. Zu einer frisch bereiteten Lösung von 850 ccm Methyläthylketon und 30 ccm Salzsäure (D. 1,19) werden unter lebhaftem Turbinieren allmählich 1000 ccm Amylnitrit zugesetzt wobei die Temperatur durch Kühlung immer bei 40—50° gehalten werden muß. Dann werden sofort 800 g Eis und 378 g Natriumhydroxyd in 800 ccm Wasser zugesetzt, $^1/_2$ Stunde geschüttelt, durch Abheben und Ausäthern vom Amylalkohol befreit und die wäßrige Lösung sofort mit Hydroxylaminchlorhydrat (800 g) umgesetzt. Ausbeute 600—700 g Dioxim.

2. α-Diketone entstehen aus α-Ketoaldoximen mit Hilfe der Diazoverbindungen. Aldehydarylhydrazone vereinigen sich mit aromatischen Diazoverbindungen leicht zu sogenannten Formazylverbindungen[1]):

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup N \cdot NHAr \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}\diagup N \cdot NHAr \\ \diagdown N:NAr\end{matrix}.$$

Es ist bisher nicht möglich gewesen, eine analoge Reaktion bei den Aldoximen zu realisieren, doch konnten die den Formazylverbindungen entsprechenden Azoaldoxime auf anderen Wegen erhalten werden[2]).

Man kann ausgehen von Hydrazonen und dieselben mit salpetriger Säure (in Form von Amylnitrit + Äthylat) in Reaktion bringen:

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown N \cdot NHAr\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown N \cdot NHAr\end{matrix} \longrightarrow R \cdot C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown N:NAr\end{matrix}.$$

Ferner kann man als Ausgangspunkt V. Meyers Nitroaldehydrazone („Arylazonitroparaffine") wählen. Entweder reduziert man dieselben in alkalischer Lösung (mit Schwefelammonium) und oxydiert die zunächst erzeugten Arylhydrazoaldoxime, oder man verwandelt die Nitroaldehydrazone mittels Diazomethan in die Nitronsäuremethylester und zerlegt die letzteren mit kochendem Wasser in Formaldehyd und Arylazoaldoxime.

Der erste Weg (der der Reduktion) ist der weitaus bequemere.

Ausgehend von der Überlegung, daß vielleicht von denjenigen Aldoximen, in denen der Gruppe CH:NOH eine Karbonylgruppe unmittelbar benachbart ist, das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe beweglicher und deshalb Diazoverbindungen gegenüber ähnlich reaktionsfähig sein würde wie in den Hydrazonen, hat W. Borsche[3]) Diazobenzol und einige andere aromatische Diazokörper auf eine alkalische Lösung des leicht zugänglichen Methylglyoxalmonoxims (Isonitrosoacetons) einwirken lassen.

Dabei zeigte sich, daß die Azoaldoxime, die sich allem Anschein nach zunächst bilden, äußerst unbeständig sind und sich alsbald unter lebhafter Gasentwicklung wieder zersetzen; es entstehen Verbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe durch das Radikal der Diazoverbindung ersetzt ist, Monoxime von aliphatisch-aromatischen α-Diketonen:

$$H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH)H \longrightarrow [H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot N_2 \cdot Ar] \longrightarrow H_3C \cdot CO \cdot C(:NOH)Ar,$$

aus denen diese selbst durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht erhalten werden können. Und zwar ist *die Ausbeute an Diketonmonoxim in vielen Fällen so beträchtlich* (20 bis 30% der theoretisch möglichen), *daß die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Isonitrosoaceton bei Gegenwart von Alkali zurzeit wohl die bequemste Darstellungsmethode für die be-*

---

1) Näheres hierüber s. v. Pechmann, B. 27, 147, 320, 1679 (1894).

2) Bamberger, B. 35, 57 (1902).

3) W. Borsche, B. 40, 737 (1907).

treffenden aliphatisch-aromatischen α-Diketonmonoxime und damit auch f die ihnen zugrunde liegenden α-Diketone sein dürfte.

Darstellung von Acetylbenzoyl $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ durch Einwirkung v Isonitroso-aceton auf Diazobenzol. 18,6 g Anilin werden in 250 ccm verdünnter Sa säure gelöst, mit 13,8 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser diazotiert und die Diazolösung da in eine durch schwimmendes Eis gekühlte Lösung von 17,4 g Isonitrosoaceton in 320 cc 10%iger Natronlauge unter gutem Umrühren eingetragen. Dabei tritt zunächst ein Farbe umschlag nach rot und eine milchige Trübung, dann lebhafte Gas- und Schaumentwicklu ein. Nachdem sie beendet und der Schaum zu einem zähen, schwarzen, an den Gefäßwänd haftenden Harz zusammengesunken ist, wird filtriert und mit verdünnter Essigsäure a gesäuert. Das rohe Acetylbenzoylmonoxim fällt dabei sogleich in kristallinischer Form a und wird durch Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Kochen mit Tierkohle gereini Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht in Hydroxylamin und frei Methylbenzoyl gespalten. Man wendet auf 4 g Oxim 60 ccm 10%iger Schwefelsäure an u erhält beinahe die theoretische Ausbeute an α-Diketon als ein leicht mit Wasserdämpf flüchtiges, dunkelgelbes Öl, schwerer als Wasser und von sehr charakteristischem, süßliche und zugleich chinonartig stechendem Geruch.

3. L. Tschugaeff[1]) hat zum Aufbau der α-Diketon die Organomagnesiumverbindungen mit dem Oxalsäurere $\cdot CO \cdot CO \cdot$ in der Form der von v. Pechmann entdeckten Verbindung

$$\begin{array}{l} CO \cdot N - C_6H_5 \\ | \qquad\qquad > C:CH_2 \\ CO \cdot N - C_6H_5 \end{array}$$

in Reaktion gebracht. Die letztere, von ihrem Entdecker als Vinylidenoxanili bezeichnet, läßt sich leicht durch Kochen von einem Teil Oxanilid mit eine Teil Natriumacetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid darstellen. Die Synthes wurde bisher von Tschugaeff mit $CH_3 \cdot MgJ$ und $C_2H_5 \cdot MgBr$ durchgeführ und es wurden die entsprechenden Diketone, das Diacetyl und Dipropionyl, e halten. Nach Verarbeitung von 1 Mol. des Anilids auf etwas mehr als 2 Mo der Magnesiumverbindung läßt man die halbflüssige Reaktionsmasse noch einig Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt dieselbe mit eiskaltem, m Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das hierbei gebildete Diketon wird, fall es flüchtig ist, mit Wasserdampf abgeblasen und so von den übrigen Reaktion produkten getrennt.

2. Erkennung der Gruppe — CO — CO —.

1. Chinoxalinbildung. Besonders charakteristisch für die α-Diketone (I ist ihre Fähigkeit, sich mit o-Phenylendiaminen (I) zu zyklischen Verbindunge den Chinoxalinen (III), zu kondensieren[2]).

$$\text{I. } C_6H_4(NH_2)_2 + \text{II. } \begin{array}{c} O{=}C \cdot R \\ | \\ O{=}C \cdot R \end{array} = \text{III. } C_6H_4\begin{array}{l} N{=}C \cdot R \\ N{=}C \cdot R \end{array} + 2\,H_2O$$

Die Chinoxaline sind meistens schwer lösliche, gut kristallisierende, ge färbte Körper von scharfem Schmelzpunkt, so daß sie leicht identifiziert werde können. Man verwendet als Reagens zweckmäßig das leicht zugängliche o Phenylendiamin- oder o-Toluylendiaminchlorhydrat und erhitzt in alkoholische Lösung oder Suspension äquimolekulare Mengen desselben und des zu unter suchenden Diketons.

---

[1]) L. Tschugaeff, B. 40, 186 (1907). [2]) Hinsberg, A. 237, 327 (1887).

Darstellung des Chinoxalins aus Dinitrophenanthrenchinon und o-Phenylen-amin. So gibt z. B. das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon als α-Diketon mit o-Phenylen-amin das p,p-Dinitrodiphenylenchinoxalin (p,p-Dinitrophenanthrophenazin). Die alko-lische Suspension von 1 g des Chinons wird mit einer alkoholischen Lösung von 0,9 g Phenylendiaminchlorhydrat rückfließend gekocht. Unter starkem Aufquellen nimmt die spension eine hellere Färbung an. Die Reaktion ist nach 3/4 Stunden beendigt. Durch maliges Kristallisieren aus 1100 ccm Benzol wird das Chinoxalinderivat in weißen blaßrot himmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 356° erhalten.

2. Osazonbildung. Mit Phenylhydrazin reagieren α-Diketone unter Bildung n Dihydrazonen, welche Osazone genannt werden. v. Pechmann, der e fetten α-Diketone entdeckte, hat auch auf die Verstärkung der Keton-aktionen dieser Verbindungen im Vergleich mit den Monoketonen hin-wiesen. Wie Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff[1] ge-nden haben, tritt diese Verstärkung der Ketonreaktionen bei den α-Diketonen, nach sie eine Zwischenstellung zwischen den Aldehyden und Monoketonen nehmen können, auch in ihrem Verhalten gegen salzsaures Phenyl-drazin hervor. Während dasselbe nur mit Aldehyden, nicht aber mit onoketonen zu reagieren vermag, reagieren die α-Diketone leicht mit ihm, und ar unter Bildung von Mono- und Di-Hydrazonen. Fügt man z. B. zu einer ißrigen, salzsauren Phenylhydrazinlösung Diacetyl bei Zimmertemperatur hinzu, fallen sofort Kristalle von Monophenylhydrazon (Schmelzpunkt 135°) aus; s Dihydrazon (Schmelzpunkt 239°) erhält man bei einstündigem Erwärmen Wasserbade.

H. v. Pechmann[2] hat nun gefunden, daß die Osazone von ein-cheren fetten α-Diketonen und von solchen, die nur **ein** omatisches Radikal enthalten, durch Oxydationsmittel in tensiv bordeauxrote gefärbte Verbindungen übergehen, e ebensolche Lösungen bilden und zum Nachweis selbst ringer Mengen derartiger Osazone geeignet sind.

Zum Nachweis eines Osazons wird hiernach das zu prüfende aterial mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde wärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Äther, so nimmt derselbe bei genwart eines Osazons eine rote bis rotbraune Färbung an. Wenn auch die aktion, wie eben erwähnt, keiner ganz allgemeinen Anwendung fähig ist, so rd doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines azons geschlossen werden können.

Die nähere Untersuchung der gefärbten Oxydations-odukte ergab, daß sich dieselben von den Osazonen durch einen Minder-halt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Pechmann hat für die-lben die Bezeichnung Osotetrazone (II) in Vorschlag gebracht. Die in esem Sinne gedachte Umwandlung des Diacetylosazons (I) ist hiernach durch gende Gleichung zum Ausdruck zu bringen:

$$\text{I}\;\begin{array}{l} CH_3-C=N-NHC_6H_5 \\ \qquad\;| \\ CH_3-C=N-NHC_6H_5 \end{array} + O = \text{II}\;\begin{array}{l} CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \\ \qquad\;|\qquad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-N\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

3. Mit Hydroxylamin bilden die α-Diketone sowohl Monoxime sonitrosoketone) als auch Dioxime (Glyoxime). (Vgl. 2. Bd. 3—.) tztere gehen bei der Behandlung mit Alkalien in innere Anhydride, Fura-ne genannt, über.

---

[1] B. 34, 1699 (1901). [2] H. v. Pechmann, B. 21, 2751 (1888).

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C = O \\ | \\ CH_3 \cdot C = O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = NOH \\ | \\ CH_3 \cdot C = NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = N \\ | \\ CH_3 \cdot C = N \end{array} \!\!> O$$

Diacetyl — Diacetyldioxim Dimethylglyoxim — Dimetylfurazan

Darstellung von Dimethylfurazan[1]. Die Verbindung bildet sich in kleiner Men[ge] beim Kochen von Dimethylglyoxim mit Natronlauge am Rückflußkühler, leichter erfolgt d[er] Übergang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160°. Die beste Ausbeute erzielt ma[n], wenn je 1 Teil des Glyoxims mit 5 bis 6 Teilen Ammoniakflüssigkeit sechs Stunden a[uf] 160—170° erhitzt werden. Man trennt das als Öl abgeschiedene Furazan von der überstehend[en] Flüssigkeit, zieht letztere 1—2 Mal mit wenig Äther aus und schüttelt zur Entfernung e[tw.] unverändert gebliebenen Dimethylglyoxims die vereinigten Öle mit Natronlauge durch. D[as] abgehobene Furazan geht bei der Destillation mit salzsäurehaltigem Wasser leicht üb[er] und siedet nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat bei 156° (744 mm Druck). Ausbeu[te] etwa 90% der Theorie.

4. Bei der Einwirkung von Semikarbazid auf α-Diketon[e] können Monosemikarbazone, Disemikarbazone sowie zyklisch[e] Kondensationsprodukte beider entstehen[2]. (Vgl. 2. Bd. 3—).

β-Diketone oder 1,3-Diketone.

1. Einführung der β-Diketongruppe.

Man stellt die β-Diketone gewöhnlich dar durch Kondensation vo[n] Säureestern mit Ketonen, eine Reaktion, welche von Claisen entdeckt wurd[e] und sehr allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist. Außer mit Ketonen lassen sic[h] die Säureester auch mit Säureestern kondensieren, wobei dann an Stelle vo[n] β-Diketonen $R \cdot CO - CH_2 - CO \cdot R'$ die β-Ketonsäureester $R \cdot CO - CH_2 - COOR$ erhalten werden. Für diese „Esterkondensation", d. h. also die unte[r] Alkoholaustritt statthabende Einwirkung eines Säureesters $R \cdot COO \cdot C_2H_5$ au[f] die einem Keton oder Säureester angehörenden Gruppen $CH_3 \cdot CO$ — un[d] $R \cdot CH_2 \cdot CO$ — können nach den Untersuchungen von Claisen[3] und seine[n] Schülern die folgenden Kondensationsmittel benutzt werden: 1. Eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, 2. alkoholfreies Natriumäthylat, 3. metallisches Natrium, 4. Natriumamid[4].

Darstellung von Acetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Man erhält es durch Kondensation von Essigester mit Aceton unter Verwendung von einem der eben genannten Mittel. Es entsteht schließlich das Natriumsalz des Acetylacetons, das man in das Kupfersalz überführt; aus letzterem wird das Keton mittels verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5} + \underset{\text{Aceton}}{H_3C \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Natriumsalz des Acetylacetons}}{CH_3 \cdot C(ONa):CH \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Acetylaceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$$

a) *Verwendung von Natrium als Kondensationsmittel*[5]. Je 100 g Natrium werde[n] in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 l fassenden Kolbe[n] gepreßt, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalls zu verhindern, eine klein[e] Menge (30—50 ccm) trocknen Äthers eingefüllt hat. Der Kolben wird mit Rückflußkühle[r] verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 900 ccm vorher gekühlten Essigäther beschickt. Unter fortdauernder Abkühlung mit einer Kältemischung gibt ma[n] nach und nach 314 ccm Aceton hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt un[d]

[1] L. Wolff, B. 28, 69 (1895).

[2] Man vgl. hierüber Thiele, A. 283, 37 (1894); Posner, B. 34, 3973 (1901) Biltz u. Arnd, B. 35, 344 (1902); Diels, B. 35, 347 (1902).

[3] Claisen, B. 22, 1009; 23, Ref. 40 (1890); 38, 709 (1905).

[4] Die Agenzien sind hier nach dem Grade ihrer Wirkung geordnet, so daß 1. das am schwächsten und 4. das am stärksten wirkende Agens darstellt.

[5] Claisen, A. 277, 168 (1894).

it dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; ı langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unträchtliche Menge des Essigäthers in Natracetessigäther zu verwandeln. Nach beendetem intragen wird der Kolben noch einige Stunden in der Kältemischung oder in Eiswasser und ınn noch zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Zufügen von $^1/_2$ l Eiswasser löst man hierauf das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe, wäßrige hicht von dem aufschwimmenden Essigäther und säuert sofort mit Essigsäure eben an. hon vorher hat man $^1/_2$ kg gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 l Wasser einige unden erwärmt und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abfiltriert. Diese wird ın (noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferacetat wieder auskristallisiert sind) zu r eben erwähnten angesäuerten Flüssigkeit zufließen gelassen, worauf sich reichlich blaues upferacetylaceton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch uchtem Zustande wird dasselbe in einer mäßigen Menge Äther suspendiert und unter utem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure (20 prozentiger) versetzt, bis les Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei klare Schichten, eine untere wäßrige upfervitriollösung und eine obere ätherische gelbgefärbte, getrennt hat. Nach Abheben r letzteren und Trocknen über Chlorkalzium wird der Äther mit einem Hempelschen erlendephlegmator abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; ziemlich die ganze Menge ht bei 125—140°, weitaus das meiste bei 135—140°, über. Die Ausbeute beträgt i den angegebenen Verhältnissen ca. 160—170 g. Der Siedepunkt des Diketons liegt harf bei 139° (746 mm).

b) *Verwendung von Natriumamid als Kondensationsmittel*[1]). 34 g feingepulvertes atriumamid werden in eine Mischung von 120 ccm Essigester und 32 ccm Aceton unter ühlung mit einer Kältemischung allmählich eingetragen. Sofort stellt sich starke Ammoniakıtwicklung ein. Nachdem das Gemenge einige Stunden bei 0° und weitere zwölf Stunden i gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, wird es mit Eiswasser versetzt und die wäßrige hicht abgehoben. Aus der letzteren fällt nach Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von onzentriertem, wäßrigem Kupferacetat das blaugrüne Kupferacetylaceton aus. Die Menge trägt 25 g, entsprechend 20 g Acetylaceton, ist also etwas größer als nach der Methode a).

2. Nachweis.

1. Pyrazolinreaktion zum Nachweis der β-Diketoverbindungen.

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die β-Diketoverbindungen beim rwärmen zu 1-Phenylpyrazolen entsprechend dem Schema[2]):

$$R_1CH\begin{cases} CO-R_2 \\ CO-R_3 \end{cases} + \begin{matrix} HN\,C_6H_5 \\ | \\ H_2N \end{matrix} = R_1C\begin{cases} \overset{R_2}{C}\;-\;N-C_6H_5 \\ \underset{R_3}{C}\;=\;N \end{cases} + 2\,H_2O$$

spektive

$$R_1C\begin{cases} C(OH)-R_2 \\ CO-R_2 \end{cases} + \begin{matrix} HN\,C_6H_5 \\ | \\ H_2N \end{matrix} = R_1C\begin{cases} \overset{R_2}{C}\;-\;N-C_6H_5 \\ \underset{R_3}{C}\;=\;N \end{cases} + 2\,H_2O$$

Dieselben können leicht mit Hilfe einer empfindlichen Farben-

[1]) Claisen, B. 38, 695 (1905).
[2]) L. Knorr, B. 18, 311 (1885); A. 238, 37.

reaktion nachgewiesen werden. Sie lassen sich nämlich leicht zu Pyrazolinbasen reduzieren, z. B.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N \quad N \\ HC \langle \quad \rangle CH \\ CH \end{array} + 2\,H = \begin{array}{c} C_6H_5 - N \quad N \\ H_2C \langle \quad \rangle CH \\ CH_2 \end{array}$$

1-Phenylpyrazol — 1-Phenylpyrazolin

welche unter dem Einfluß oxydierender Mittel, wie Chromsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd usw. charakteristische fuchsinrote bis blaue Farbstoffe liefern. Die Reaktion ist von Knorr entdeckt und **Pyrazolinreaktion** genannt worden [1]. Die Ausführung derselben geschieht zweckmäßig in folgender Weise [2]:

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagierglas in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen. Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol und sammelt die Pyrazolinbase durch Ausäthern. Der Ätherrückstand wird in ziemlich starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Kaliumdichromatlösung zugefügt, wobei schön fuchsinrote bis blaue Färbungen eintreten.

Die Pyrazolinfarbstoffe sind sehr unbeständig und scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen.

Es sei besonders hervorgehoben, daß die Pyrazolinreaktion allgemeine Anwendung nur bei denjenigen sauerstofffreien Pyrazolbasen zu finden scheint, welche sich vom Phenylhydrazin ableiten. Es ist wohl das Eintreten der Reaktion von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung 1 bedingt. Denn die Pyrazolinreaktion versagt gänzlich bei allen Pyrazolen, welche sich aus dem Hydrazinhydrat gewinnen lassen, selbst wenn sie im Pyrazolkern durch Benzolreste substituiert sind.

2. Ähnlich wie mit Phenylhydrazin liefern die β-Diketone auch mit *Semikarbazid Pyrazolabkömmlinge* [3]. So z. B. erhält man aus Acetylaceton und Semikarbazidchlorhydrat das 3,5-Dimethylpyrazol-1-karbonamid

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C - CH = C \cdot CH_3 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; N \text{———} N \cdot CONH_2 \end{array}$$

1 g Acetylaceton wird in ca. 10—15 ccm Alkohol gelöst, mit 1,1 g Semikarbazidchlorhydrat in möglichst wenig kaltem Wasser und mit der berechneten Menge Natriumacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit fällt die vorstehend genannte Verbindung als weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Schmelzpunkt 111,4—112,4°.

3. Isoxazolbildung. Mit Hydroxylamin vereinigen sich die β-Diketone zu Isoxazolen [4]*:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CH : C \cdot CH_3 \\ \qquad\;\; \| \qquad\qquad | \\ \qquad\;\; N \cdot OH \quad OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CH : C \cdot CH_3 \\ \qquad\;\; \| \qquad\qquad | \\ \qquad\;\; N \text{———} O \end{array}$$

Monoxim des aci-Benzoylacetons — Phenylmethylisoxazol

Isoxazole bilden sich mit Leichtigkeit aus allen Verbindungen, welche

[1] L. Knorr, B. 18, 2259 (1885); A. 238, 200. [2] L. Knorr, B. 26, 101 (1893).
[3] Posner, B. 34, 3973 (1901). [4] Claisen, B. 24, 3900 (1901).

lie Atomgruppierungen — C — CO — CH_2 — CO — C — und — C — CO — CHR — CO — C — enthalten. Die Isoxazolbildung kann also ebenso wie die Pyrazolbildung als Erkennungsmittel für das Vorhandensein einer solchen Gruppe benutzt verden. Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt sehr leicht; letzteres braucht nicht in freiem Zustande (in alkalischer Lösung), sondern kann als salzsaures Salz angewandt werden. In der Regel wird so verfahren, daß das betreffende Diketon in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat so lange auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gibt, was meist nach 1—2 Stunden der Fall ist. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Isoxazol durch ein- oder zweimaliges Rektifizieren gereinigt.

Nur bei zyklischen β-Diketonen sind sowohl Mono- als auch Dioxime erhältlich.

γ-Diketone oder 1,4-Diketone.

Als Beispiel von γ-Diketonen sei das Acetonylaceton (2,5-Hexandion) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ genannt, *welches am bequemsten aus β-Diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Soda- oder Pottaschelösung dargestellt werden kann* [1].

Darstellung von Acetonylaceton. 100 Teile Diacetbernsteinsäureester werden mit 00 Teilen einer 20 prozentigen Pottaschelösung eine Stunde an einem gutwirkenden Rückflußkühler gekocht. Es resultiert eine klare, gelbgefärbte Lösung, aus der der größte Teil des Acetonylacetons durch Zusatz von ca. 130 Teilen Pottasche als Ölschicht abgeschieden wird. Den Rest entzieht man der Pottaschelösung durch Äther. Das mit Pottasche getrocknete Diketon wird durch Destillation gereinigt. Siedepunkt 191° bei 750 mm.

Die γ-Diketone sind charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furfurans, Pyrrols und Thiophens übergehen.

$CH_2 — CO(CH_3)$ / $CH_2 — CO(CH_3)$ — Acetonylaceton

$CH = C(OH)(CH_3)$ / $CH = C(OH)(CH_3)$ — *acide* Form als Zwischenprodukt

$\xrightarrow{-H_2O}$ HC = C — CH_3, HC = C — CH_3, >O — Dimethylfuran.

$\xrightarrow{P_2S_5}$ HC = C — CH_3, HC = C — CH_3, >S — Dimethyltiophen.

$\xrightarrow{H_3N}$ HC = C — CH_3, HC = C — CH_3, >NH — Dimethylpyrrol.

Viele Pyrrolabkömmlinge haben die Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan intensiv rot zu färben, und L. Knorr hat diese Pyrrolreaktion zum Nachweis von 1,4-Diketonen [2] in Vorschlag gebracht. Zur Ausführung empfiehlt sich nach L. Knorr folgendes Verfahren: Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak

[1]) L. Knorr, B. 33, 1219 (1900). [2]) L. Knorr, B. 19, 46 (1886).

in überschüssiger Essigsäure hinzu, kocht das Gemisch etwa eine halbe Minute lang, fügt sodann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals, während man einen Fichtenspan in die Dämpfe einführt. Intensive Rötung des Spans zeigt die Anwesenheit eines 1,4-Diketons in der Lösung an. Die Reaktion ist, da sie außer von Pyrrolen auch von anderen Verbindungen hervorgerufen werden kann, mit Vorsicht zu gebrauchen [1]).

Die Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf γ-Diketone führt unter gewissen Bedingungen zu Isoxazolen [2]).

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\,C(OH):C \cdot COOC_2H_5 \\ CH_3\,C(OH):C \cdot COOC_3H_5 \end{array}$$

Diacetbernsteinsäureester — Enolform

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot C:C \cdot COOC_2H_5 \\ HO\diagup \qquad | \\ HO \cdot N:C \cdot COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_3 \cdot C:C \cdot COOC_2H_5 \\ O< \qquad | \\ N:C \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Zwischenprodukt — α-Methyl-isoxazol-β, γ-dikarbonsäureester

Darstellung von α-Methyl-isoxazol-β, γ-dicarbonsaureäthylester. 10 g Diacetbernsteinsäureester werden allmählich in 40 ccm rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,525 eingetragen. Durch Außenkühlung mit Eis wird dafür gesorgt, daß hierbei die Temperatur nicht über + 5° steigt. Der Ester geht sogleich in Lösung, und die Salpetersäure färbt sich dabei heller. Wenn aller Ester eingetragen ist, was etwa ½ Stunde in Anspruch nimmt, läßt man, damit die Reaktion vollständig zu Ende geführt wird, noch eine Stunde in Eis stehen und gießt die Reaktionsflüssigkeit dann auf 200 g fein gestoßenes Eis. Hierbei scheidet sich ein Öl aus, das alsbald erstarrt. Man krystallisiert das Reaktionsgemisch zur Reinigung aus Alkohol um und erhält eine Ausbeute von etwa 3 g. Der so erhaltene Ester bildet große, tafelförmige, farblose Krystalle und schmilzt bei 56—57°.

1,5-Diketone.

1,5-Diketone entstehen entweder durch Kondensation von Aldehyden mit β-Ketonsäureestern oder β-Diketonen oder durch Anlagerung von Körpern mit „sauren" Methylenwasserstoffatomen an αβ-ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester. Beispielsweise bildet sich durch Kondensation von Acetessigester (I) mit Formaldehyd (II) der Methylenbisacetessigester (III) [3])

$$\begin{array}{l} \text{I}\ CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5 \\ \qquad \text{II}\ O:CH_2 \\ \text{I}\ CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} = \text{III} \begin{array}{c} CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 - CO - CH - COOC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

260 g Acetessigester und 75 g einer 40 %igen Formaldehydlösung werden bei Sommertemperatur zusammengegeben. Beim Umschütteln tritt nach kurzer Zeit klare Mischung ein, die Lösung erwärmt sich, und nach drei Stunden haben sich zwei Schichten gebildet. Nach 48stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Öl mit Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute 230 g. In kleinen Portionen läßt sich der Ester bei starkem Minderdruck ohne Zersetzung destillieren, er siedet bei 215—218° Korr. und 35 bis 37 mm Druck.

Bei denjenigen 1,5-Diketonen nun, die ein einem Karbonyl benachbarte

---

[1]) Man vgl. C. Neuberg, C. 1904, II; J. Schmidt u. R. Schall, B. 40, 3002 (1907).
[2]) J. Schmidt und Widmann, B. 41, 1252 (1908); B. 42, 1869 (1909).
[3]) P. Rabe, A. 332, 11 (1904).

Methyl, oder allgemeiner ausgedrückt, die in der Stellung 6 zu einem der beiden Karbonyle ein „bewegliches" Wasserstoffatom enthalten, kann **intramolekulare Aldolkondensation**, z. B.

$$\begin{array}{lcl} CH_3 - CO - CH - COOR & & CH_3 \cdot C(OH) - CH - COOR \\ \qquad\qquad\quad | & & \qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_2 & \longrightarrow & \quad CH_2 \qquad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | & & \qquad | \qquad\qquad | \\ CH_3 - CO - CH - COOR & & \quad CO \longrightarrow CH - COOR \end{array}$$

unter Bildung von 1,5-Zyklohexanolonen (zyklischen Ketonalkoholen) erfolgen [1].

So kann man zur Darstellung des vorstehend formulierten zyklischen Ketonalkohols, des **β-3-Methylzyklohexanol-(3)-on-(1)-dikarbonsäureesters-(4,6)** sowohl vom fertigen Methylenbisacetessigester wie direkt von Formaldehyd und Acetessigester ausgehen. Am bequemsten hat sich die zweite Methode erwiesen.

Darstellung von β-3-Methylzyklohexanol-(3)-on-(1)-dikarbonsäureester-(4,6). 120 g Acetessigester, 60 g feinpulverisierter p-Formaldehyd und 20 g Piperidin werden in einer geräumigen Pulverflasche gut geschüttelt. Die Kondensation beginnt sofort; es scheidet sich Wasser aus und gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein, so daß mit Brunnenwasser gekühlt werden muß. Sobald der größte Teil des p-Formaldehyds in Reaktion getreten ist, wird zur Entfernung des abgespaltenen Wassers trocknes Natriumsulfat hinzugefügt, noch einige Zeit weitergeschüttelt und das Reaktionsgemisch schließlich bei 0° sich selbst überlassen. Nach zweitägigem Stehen wird von den anorganischen Salzen abfiltriert. Im Filtrat beginnt nach etwa acht Tagen die Kristallisation der zyklischen Verbindung in Form feiner Nädelchen und nach weiteren acht Tagen hat sich eine halbfeste Masse gebildet. Sie wird abfiltriert und der Rückstand mit 60 prozentigem Alkohol gut ausgewaschen. Aus der öligen Mutterlauge scheiden sich beim längeren Stehen im Eisschranke noch weitere Mengen der zyklischen Verbindung ab. Ausbeute ca. 110 g.

Die Unterscheidung der 1,5-Zyklohexanolone von den 1,5-Diketonen gelingt leicht auf Grund ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagenzien, nämlich: Die 1,5-Diketone gehen mit Ammoniak in Dihydropyridine und mit Hydroxylamin in Pyridine über [2]. Da an ihrem Aufbau zumeist β-Ketonsäureester oder β-Diketone beteiligt sind, so lassen sich die Karbonylgruppen auch noch mit Hilfe von Natriumäthylat (Salzbildung), Hydroxylamin (Synthese von Isoxazolonen bez. Isoxazolen), Hydrazinen (Synthese von Pyrazolonen bez. Pyrazolen) nachweisen. Die 1,5-Zyklohexanolone dagegen geben die Reaktionen eines Alkohols wie eines Ketons. Als Alkohole liefern sie Azylderivate und als Ketone mit Ammoniak Imine, $> CO \rightarrow > C = NH$. Besitzen sie aber zugleich den Charakter eines β-Ketonsäureesters oder β-Diketones, so treten außerdem die oben erwähnten Umsetzungen mit Natriumäthylat, Hydroxylamin oder Hydrazinen ein.

Schließlich ist noch anzuführen, daß auf der Neigung der 1,5-Diketone zur intramolekularen Aldolkondensation eine Methode zur *Synthese bizyklischer Systeme mit Brückenbindung* beruht. Sie zerfällt in drei Phasen. Die erstere stellt die Übertragung einer Reaktion von der aliphatischen auf die alizyklische Reihe dar; durch Anlagerung von Acetessigester an α-, β-ungesättigte Zyklohexenone entstehen nämlich 1,5-Diketone, die das eine Karbonyl im Ringe, das andere in der Seitenkette enthalten und zweckmäßig als semizyklische bezeichnet werden. In der zweiten Phase lagern sich diese semizyklischen Diketone unter Bildung einer Brücke um. In der dritten endlich

---

[1]) P. Rabe, A. 360, 265 (1908).

[2]) Z. B. Äthyliden-bisbenzoylessigester, A. 323, 88 (1904).

wird die aus dem Acetessigester herstammende Karbäthoxylgruppe eliminiert[1]. Die Methode sei an folgendem Beispiele näher dargelegt. Man kocht ein Gemisch von Acetessigester und Methylzyklohexenon mit Natriumäthylatlösung und erhitzt das gebildete Zwischenprodukt, ohne es zu isolieren, mit wäßrig-alkoholischer Lauge. Dabei vollziehen sich folgende Vorgänge:

$$\begin{array}{lll} ROOC \cdot CH_2 & C(CH_3) - & CH_2 \\ \quad | & \quad \| & \quad | \\ \quad CO & \quad CH & \quad CH_2 \\ \quad | & \quad | & \quad | \\ \quad CH_3 & \quad CO - & - CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} ROOC \cdot CH - & C(CH_3) - & CH_2 \\ \quad | & \quad | & \quad | \\ \quad CO & \quad CH_2 & \quad CH_2 \\ \quad | & \quad | & \quad | \\ \quad CH_3 & \quad CO - & - CH_2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{lll} ROOC \cdot CH - & C(CH_3) - & CH_2 \\ \quad | & \quad | & \quad | \\ \quad CO & \quad CH_2 & \quad CH_2 \\ \quad | & \quad | & \quad | \\ \quad CH_2 - & C(OH) - & CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} CH_2 - & C(CH_3) - & CH_2 \\ | & \quad | & \quad | \\ CO & \quad CH_2 & \quad CH_2 \\ | & \quad | & \quad | \\ CH_2 - & C(OH) - & CH_2 \end{array}$$

Der vorstehende zyklische Ketonalkohol, das Endprodukt der Reaktion ist als 1-Methylbizyklo-[1,3,3]-nonan-5-ol-7-on zu bezeichnen.

Darstellung von 1-Methylbizyklo-[1,3,3]-nonan-5-ol-7-on. 110 g Methylzyklohexenon, 260 g Acetessigester und 1000 ccm Natriumäthylatlösung, enthaltend 23 g Natrium werden 48 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Dann wird eine Auflösung von 270 g Ätzkali in 1350 ccm Wasser hinzugefügt und noch 18 Stunden erhitzt. Nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf wird das ausgeschiedene Öl mit Äther gesammelt und über Kaliumkarbonat getrocknet. So resultieren 96 g eines rotbraun gefärbten Öles welches bei der fraktionierten Destillation unter starkem Minderdruck in 35 g unverändertes Methylzyklohexenon und in 24 g Methylbizyklononanolon zerlegt werden kann.

1,6-Diketone usw.

1. Die Dichloride der zweibasischen Säuren bilden mit den Organozinkverbindungen die korrespondierenden symmetrischen Diketone[3].

$$COCl \cdot (CH_2)_n \cdot COCl + 2\,RZnJ = 2\,ZnJCl + R \cdot CO \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot R$$

Die Kondensation der Dichloride mit den Organozinkverbindungen geht von der Adipinsäurereihe ab glatt (Ausbeute 75—90 %) vor sich. Bei der Bernstein- und Glutarsäurereihe gelingt die Reaktion dagegen nicht; hier entstehen als Hauptprodukte γ- und δ-Laktone. Es wurden so z. B. dargestellt: Decandion —3,8, Fp. 62°, Undecandion —3,9, Fp. 68° usw.

2. Darstellung von Diketonen durch Oxydation von ditertiären Alkoholen. Die aus Phenanthrenchinon mit magnesiumorganischen Verbindungen entstehenden ditertiären Alkohole lassen sich in essigsaurer Lösung leicht durch Chromsäure zu Diketonen oxydieren[4].

Die Methyl- und die Benzylverbindung (I und II) geben gut kristallisierende Diketone (III und IV). Die Oxydation verläuft also unter Lösung einer Kohlenstoffbindung.

$$I \; \begin{array}{l} C_6H_4 - C(OH)CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C(OH)CH_3 \end{array} \longrightarrow III \; \begin{array}{l} C_6H_4 - CO - CH_3 \\ | \\ C_6H_4 - CO - CH_3 \end{array}$$

$$II \; \begin{array}{l} C_6H_4 - C(OH) - CH_2 - C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C(OH) - CH_2 - C_6H_5 \end{array} \longrightarrow IV \; \begin{array}{l} C_6H_4 - CO - CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 - CO - CH_2 - C_6H_5 \end{array}$$

---

[1]) Rabe, A. 360, 268 (1908). [2]) F. Sachs, B. 34, 3047 (1901); 40, 2714 (1907).
[3]) E. Blaise und A. Koehler, C. r. 148, 489 (1909).
[4]) Zincke, Ann. 362, 242; 363, 302 (1908).

Darstellung von o, o'-Diacetophenon (o, o'-Diacetyl-diphenyl, Formel III). 15 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon werden in kleinen Portionen unter Kühlung und üchtigem Umschütteln in eine ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl — bereitet aus 4,6 g Magnesium, 30 g Methyljodid und 100 ccm wasserfreiem Äther — eingetragen, wobei sich eine zähe, blaugrüne Masse zu Boden setzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade destilliert man die Hauptmenge des Äthers ab, kocht den Rückstand zwei Stunden am Rückflußkühler mit 200 ccm wasserfreiem Benzol, läßt erkalten, gießt die tiefblaue Lösung in Eiswasser und schüttelt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Die Benzolätherlösung kocht man mit Tierkohle und einigen blanken Kupferspänen, läßt abdunsten und kristallisiert das rötlich gefärbte Rohprodukt aus Chloroform oder Benzolbenzin um. Die Ausbeute beträgt bis zu 60 % der berechneten.

Das so erhaltene Dimethyl-dioxy-dihydrophenanthren (I) wird in der zehnfachen Menge heißem Eisessig gelöst und nach und nach die zur Oxydation ausreichende Menge zehnprozentiger wäßriger Chromsäurelösung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das o, o'-Diacetophenon nahezu quantitativ ab; zur Reinigung kristallisiert man es aus Eisessig oder Alkohol um und erhält es so in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 84° schmelzen.

Triketone.

1. Die von F. Sachs[1]) angegebene Methode zur Darstellung vizinaler, aliphatischer Triketone ist bisher die einzige geblieben. *Sie beruht auf der Reaktion zwischen aromatischen Nitrosoverbindungen und sauren Methylenderivaten.* Diese beiden Körperklassen verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel unter Wasseraustritt zu Azomethinen, die ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme zerlegt werden. Es erfolgt jedoch die Spaltung jetzt im umgekehrten Sinne wie die Kondensation; an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe tritt Sauerstoff und aus der Nitrosogruppe bildet sich der Aminorest. Schematisch läßt sich der Vorgang bei der Kondensation und Spaltung durch die folgenden beiden Gleichungen wiedergeben:

$$\text{I.}\quad R\cdot CH_2\cdot R' + NO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 + H_2O = R\cdot CO\cdot R' + NH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$$

Mittels dieser Reaktion ($R = R' = CO\cdot CH_3$) wurde das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, das Triketopentan $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ und auch das 2, 3, 4-Triketohexan $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ dargestellt.

Darstellung von 2,3,4-Triketohexan. 20 g Diketohexan[2]) vom Siedepunkt 158° werden mit 26 g Nitrosodimethylanilin und 90 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit 3,4 ccm Natronlauge (spez. Gew. = 1,36) zugegeben. Nachdem in ungefähr einer Minute Farbenumschlag von grün in dunkelrot eingetreten ist, wird die Flüssigkeit vom Wasserbad entfernt, bleibt aber auch dann unter Aufschäumen in lebhaftem Sieden, welches man bei zu heftiger Reaktion zuweilen durch Kühlen mit Wasser mäßigen muß. Die Reaktion ist nach ungefähr 3—4 Minuten beendet. Man kühlt nun stark ab und versetzt mit 300 ccm Äther, wodurch das bei der Kondensation entstandene Natriumacetat gefällt wird. Die filtrierte Lösung wird im Scheidetrichter unter Schütteln durch ein Gemisch von 120 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,16) und 40 ccm Wasser gespalten und die schwefelsaure Lösung 5—6 mal mit je 300 ccm Äther behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch Abdampfen vom Äther befreit, der Alkohol im Vakuum fortgebracht und der Rückstand im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach dieser Methode wurde auch das erste gemischte aliphatisch-aromatische Triketon, das Phenyl-triketobutan $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, erhalten.

[1]) F. Sachs, B. 34, 3047 (1901); 40, 2714 (1907). [2]) Claisen, B. 22, 1014 (1889).

2. Für die rein aromatischen Triketone haben Wieland und Bloch[1]) ein bequemes Darstellungsverfahren angegeben. *Es beruht auf der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Dibenzoylmethan* und seine Derivate, wobei außerdem Bisnitrosoverbindungen entstehen.

Darstellung von Diphenyl-triketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Man löst 5 g Dibenzoylmethan in absolutem Äther und leitet unter starker Kühlung einen mäßigen Strom getrockneter nitroser Gase (aus Arsenik und Salpetersäure 1,38) ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Bisnitroso-dibenzoylmethans. Sobald der Äther eine olivengrüne Farbe angenommen hat, unterbricht man die Operation und läßt noch 3—4 Stunden in einem Kältegemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen. Dann saugt man ab. Das ätherische Filtrat der Bisnitrosylverbindung befreit man im Vakuum von nitrosen Gasen und dampft dabei den größten Teil des Äthers ab. Das Triketon kristallisiert als Hydrat aus, nach dem Absaugen kann man durch Zusatz von Gasolin eine weitere Portion ausfällen.

3. Die im vorhergehenden (S. 397) angeführte Methode der Darstellung von Ketonen und Aldehyden nach C. Harries — Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen (S. 398) —, die beim Benzoylacetylaceton neben Benzaldehyd Triketopentan hätte liefern sollen, hat bisher bei der Darstellung von eigentlichen Triketonen keine Anwendung finden können. Wohl aber hat Harries eine Reihe von Substanzen nach seiner Methode erhalten, die den Triketonen in Konstitution und Eigenschaften sehr nahe stehen. Es sei nur an den Mesoxal-dialdehyd erinnert (erhalten aus Phoron), der zum Triketopentan im gleichen Verhältnis steht wie Glyoxal zum Dialdehyd.

4. Eine weitere, den Triketonen ähnliche Körperklasse ist von Bouveault[2]) und Wahl dargestellt worden, die der α,β-Diketonsäureester.

5. Eine größere Anzahl von Triketonen hat Claisen gelegentlich seiner Untersuchungen über die Acylierung der Ketone dargestellt[3]). *Man erhält hiernach Triketone durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdiketone.* So z. B. ergibt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdibenzoylmethan Tribenzoylmethan, von welchem Claisen neben der schon länger bekannten β-Form (Triketoform) noch die sehr labile α-Form (Diketoenolform) kennen lehrte:

$$CH\begin{cases}CO \cdot C_6H_5\\ CO \cdot C_6H_5\\ CO \cdot C_6H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad C\begin{cases}CO \cdot C_6H_5\\ CO \cdot C_6H_5\\ C(OH) \cdot C_6H_5\end{cases}$$

β-Form $\qquad$ α-Form

Darstellung von Tribenzoylmethan. Man löst 45 g Dibenzoylmethan in 600 ccm heißem Alkohol, setzt sogleich die Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol zu und läßt ziemlich rasch, aber unter gutem Schütteln, 28 g Benzoylchlorid zufließen. Sobald die Gelbfärbung verschwunden ist, was bei Innehaltung einer Temperatur von 50—60° fast gleich geschieht, läßt man erkalten und saugt von dem ausgeschiedenen Triketon ab. Von der abgesaugten Flüssigkeit wird ungefähr die Hälfte abdestilliert, worauf man sie noch heiß mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt. Wiederum läßt man erkalten, saugt von dem neu entstandenen Triketon ab, konzentriert durch Abdestillieren auf die Hälfte und nimmt die Behandlung mit der Hälfte der vorigen Zusätze ein drittes Mal vor. Das Triketon wird mit etwas heißem Alkohol und dann, zur Entfernung des Kochsalzes, mit Wasser gewaschen (56 g); nach dem Trocknen kristallisiert man es aus siedendem Aceton um (Menge 40 g).

---

[1]) Wieland u. Bloch, B. 37, 1524 (1904).

[2]) Bouveault u. Wahl, Bl. (3) 33, 475; (4) 1, 461.

[3]) Claisen, B. 27, 111 (1894); A. 291, 25 (1896); B. 36, 3674 (1904).

Tetraketone.

Aus dem auf S. 460 angeführten o, o'-Di-desoxybenzoin (Formel IV) kann mit Hilfe der Isonitrosoverbindung V das zugehörige Dibenzil VI, ein Tetraketoderivat, dargestellt werden [1]).

$$\text{V}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - CO - C(N\cdot OH) - C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 - CO - C(N\cdot OH) - C_6H_5 \end{array} \qquad \text{VI}\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - CO - CO - C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 - CO - CO - C_6H_5 \end{array}$$

Darstellung von o, o-Dibenzyl (Formel VI). 0,2 g Natrium werden in 4 g absolutem Alkohol gelöst, 1,8 g Amylnitrit zugegeben und portionsweise 3 g gepulvertes Didesoxybenzoïn eingetragen. Unter ziemlich starker Erwärmung löst sich das Keton mit dunkelroter Farbe fast vollständig auf. Nachdem das gut verstopfte Gefäß über Nacht kühl gestanden hat, saugt man ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol gut aus und versetzt die alkoholische Lösung mit Wasser und aureichend Salzsäure. Nach eintägigem Stehen hat sich eine orangegelbe wachsfeste Masse abgeschieden, die man mit Natronlauge aufnimmt. Zur Entfernung des Amylalkohols wird die alkalische Lösung dreimal ausgeäthert und dann mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Allmählich scheidet sich ein schwachgelb gefärbter Kristallkuchen aus, den man aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltene Isonitrosoverbindung kristallisiert in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 196°. Erwärmt man sie in Eisessiglösung mit verdünnter Salzsäure, so werden die Oximgruppen durch Sauerstoff ersetzt.

Die in der zehnfachen Menge heissen Eisessigs gelöste Isonitrosoverbindung wird mit 5 Teilen verdünnter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung dann mit Wasser gefällt. Nachdem das anfangs ölig abgeschiedene Rohprodukt fest geworden ist, wird es zunächst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann mit Methylalkohol angerieben, bis es kristallinisch wird. Man saugt scharf ab und kristallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um. Das o, o'-Dibenzil bildet schwefelgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 120°.

Als Di-α-diketon kondensiert es sich mit 2 Mol. o-Phenylendiamin zu dem entsprechenden Dichinoxalin (S. 456).

C. Ketene [2]).

Die Ketene enthalten wie die Aldehyde und Ketone die Karbonylgruppe CO<. Sie leiten sich vom Karbomethylen durch Eintritt von Alkyl oder Aryl an Stelle von Wasserstoff ab.

$H_2C:CO$ Karbomethylen $\qquad$ $(CH_3)_2C:CO$ Dimethylketen

1. Entstehung.

1. Als ersten Vertreter der Ketene hat Staudinger das Diphenylketen $(C_6H_5)_2C:C:O$ dargestellt. *Er erhielt es, indem er dem Diphenylchloressigsäurechlorid $(C_6H_5)_2CCl\cdot COCl$ mittels Zink Chlor entzog.* In analoger Weise entsteht auch das einfachste disubstituierte aliphatische Keten, das Dimethylketen $(CH_3)_2C:C:O$ durch Einwirkung von Zink auf Bromisobutyrylbromid.

$$(C_6H_5)_2CClCOCl \rightarrow (C_6H_5)_2C:CO$$
$$(C_6H_4)_2CClCOCl \rightarrow (C_6H_4)_2C:CO$$
$$(CH_3)_2CBrCOBr \rightarrow (CH_3)_2C:CO$$

---

[1]) Zincke und Tropp, Ann. 363, 302 (1908).

[2]) Staudinger, B. 38, 1735 (1905); 39, 968, 3063 (1906); 40, 1145, 1149 (1907); 41 594, 609, 2208 (1908); A. 356. 51 (1907). Wilsmore u. Stewart, B. 41, 1025 (1908).

Darstellung des Diphenylketens. 5 g des nach den Angaben von Bickel[1]) dargestellten Diphenylchloressigsäurechlorids und 10 g Zinkspäne werden mit 25 ccm Äther übergossen. Nach einigen Augenblicken, am besten nach schwachem Erwärmen, tritt unter Gelbfärbung und starkem Aufkochen des Äthers eine heftige Reaktion ein; nach Beendigung derselben wird noch $1^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Im vollständig trocknen Äther und unter trockner Kohlensäureatmosphäre tritt die Reaktion nicht oder erst nach längerer Zeit ein; sie kann aber durch Zusatz von etwas gewöhnlichem Äther oder festem Quecksilberchlorid sofort eingeleitet werden. Aus der ätherischen Lösung, die neben dem Keten alles Zinkchlorid gelöst enthält, wird dieses durch Petrolätherzusatz (100 ccm) gefällt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt das Keten als braunes Öl zurück. Zur völligen Entfernung des Chlorzinks ist es dienlich, jetzt nochmals in ca. 30 ccm Petroläther aufzunehmen, zu filtrieren und abzudestillieren. Das so gewonnene Präparat ist als „rohes Keten" zu präparativen Zwecken brauchbar. Da es aber durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert wird, so ist es zweckmäßig, die ganzen Operationen in einem geeignet zusammengestellten Apparat ganz im Kohlensäurestrom vorzunehmen.

Die Darstellung der Grundsubstanz, des einfachen Ketens $CH_2 : C : O$, aus dem Chloressigsäurechlorid gelingt nicht, denn dasselbe reagiert mit Zink entweder gar nicht oder, wenn es auf Zusatz von Wasser zur Reaktion gebracht ist, ohne Bildung von freiem Keten. Dagegen kann aus dem Bromessigsäurebromid das einfache Keten auf dieselbe Weise erhalten werden wie aus dem Bromisobutyrylbromid das Dimethylketen:

$$CH_2Br \cdot CO \cdot Br + Zn = CH_2 : C : O + ZnBr_2.$$

Läßt man Bromacetylbromid (50 g) in ätherischer (250 ccm) oder Essigesterlösung (200 ccm) auf Zinkspäne in möglichst heftiger Reaktion einwirken und entfernt das entstehende Keten möglichst schnell durch Abdestillieren und Durchleiten eines indifferenten Gasstromes aus dem Zinkbromid enthaltenden Reaktionsgemisch, so erhält man ein Destillat, das bei Anwendung von Äther 12—13% (= 1,2—1,3 g), bei Anwendung von Essigester 8—10% der Theorie (0,85—1,0 g) an Keten enthält.

2. Wilsmore[2]) hat eine Methode zur Darstellung des Ketens durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mittels glühenden Platindrahtes beschrieben.

3. Eine weitere allgemeine Methode zur Darstellung der Ketene besteht in der *Zersetzung der Malonsäureanhydride beim Erhitzen*[3]):

$$\begin{array}{c} R_2C - CO \\ \cdot \qquad \cdot \\ CO - O \end{array} = \begin{array}{c} R_2C \\ \because \\ CO \end{array} + CO_2$$

Daß gerade die Malonsäureanhydride so unbeständig sind, beruht darauf, daß sie einen β-Laktonring enthalten. β-Laktone zerfallen, wie seit längerer Zeit bekannt ist, sehr leicht in Kohlensäure und ungesättigte Verbindungen:

$$\begin{array}{c} R_2C - CO \\ \cdot \qquad \cdot \\ R_2C - O \end{array} = \begin{array}{c} R_2C \\ \because \\ R_2C \end{array} + CO_2$$

Darstellung von Dimethylketen. Man geht hierbei aus vom Dimethylmalonsäurehalbchlorid $(CH_3)_2C(COCl)(COOH)$ und führt dasselbe zunächst durch vorsichtiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Dimethyl-malonsäure-anhydrid über.

Dimethylmalonsäure-halbchlorid. 13 g Dimethylmalonsäure (1 Mol.) und 13 g Thionylchlorid ($1^1/_{10}$ Mol.) werden mit 30 g absolutem Äther vier bis fünf Stunden gekocht. Dabei tritt fast völlige Lösung ein. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum wird in heißem Petroläther aufgenommen; $3^1/_2$ g unangegriffene Säure bleiben zurück; aus dem Petroläther erhält man 10 g rohes Halbchlorid, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel zu reinigen ist. Es kristallisiert in kompakten Kristallen, die unscharf bei 64—65° unter beginnender Zersetzung schmelzen.

Dimethylmalonsäure-anhydrid. Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn

---

[1]) Bickel, B. 22, 1538 (1889).

[2]) Wilsmore, Journ. Chem. Soc. 91, 1939; C. 1908 I, 348; Wilsmore und Stewart, B. 41, 1025 (1908).

[3]) Staudinger u. Ott, B. 41, 2208 (1908).

man die Zersetzung des Halbchlorids bei möglichst tiefer Temperatur und im Vakuum bei 12 mm vornimmt. In einem Reagenzglas werden 26 g Halbchlorid 45 Stunden lang auf den Schmelzpunkt (Bad von Methylalkoholdampf) erhitzt, und durch fortwährendes Evakuieren der Chlorwasserstoff entfernt. Die flüssige Masse wird unter anfänglich sichtbarer Gasentwicklung breiig und geht schließlich in einen festen, gelblichen Körper über. Ausbeute 14,5 g = 76 % der Theorie.

Dimethylketen. Zur Darstellung von Dimethylketen wird ein Fraktionierkolben mit mehreren hintereinander geschalteten Vorlagen verbunden, wobei man auf — 30° gekühlte Schlangenkühler zwischen die einzelnen Vorlagen schaltet, um möglichst vollkommene Fraktionierung zu erreichen. Der vorher mit Wasserstoff gefüllte Apparat wird während der ganzen Versuchsdauer auf 12 mm Druck evakuiert. Erhitzt man in dem Fraktionierkolben Dimethylmalonsäureanhydrid, so zersetzt es sich, ohne daß die ganze Masse schmilzt, bei 160—180°, je nach der Reinheit des Präparates; bei Anwendung von 9 g Anhydrid ist die Versuchsdauer ca. drei Stunden. Im Kolben bleibt ein geringer Rückstand, in der ersten, nur mit Kältemischung gekühlten Vorlage kondensiert sich nur sehr wenig Flüssigkeit: Polymere des Dimethylketens usw.

In der zweiten Vorlage wird durch Abkühlen auf — 80° das Dimethylketen vollständig verdichtet; es wird durch nochmalige Destillation im Vakuum völlig rein erhalten, wobei man zweckmäßig Gummiverbindung zwischen den Vorlagen vermeidet.

Statt Dimethylmalonsäure-anhydrid kann man auch unter denselben Bedingungen Dimethylmalonsäurechlorid direkt zur Ketendarstellung verwenden; nur muß man die Temperatur sehr langsam von 65° auf 180° steigern. Versuchsdauer bei Anwendung von 11 g sechs Stunden.

4. Eine bequemere Methode zur Darstellung von Diphenylketen wie die auf Seite 464 beschriebene besteht in der Spaltung von Azibenzil in indifferenten Lösungsmitteln im Kohlensäurestrom [1]*:*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} N \\ \ddot{}\;\; \\ N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ \ddot{}\; \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C\!< \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:CO$$

Azibenzil — hypothetisches Zwischenprodukt — Diphenylketen

Darstellung des Diphenylketens. 15 g Azibenzil, in 60 ccm Benzol gelöst, werden im Kohlensäurestrom auf 50—60° erwärmt. Bei dieser Temperatur setzt die Stickstoffentwicklung ein, die nun spontan weitergeht und schließlich durch nochmaliges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wird. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Nach Abtreiben des Benzols destillieren unter 17 mm Druck bei 151° 10 g Diphenylketen über. Im Destillationskolben hinterbleibt ein geringer Rückstand.

2. Erkennung.

Wie andere Verbindungen mit „Zwillingsdoppelbindung“, z. B. die Isocyanate RN:C:O, so sind auch die *Ketene* $R_2C:C:O$ sehr reaktionsfähig und scheinen deshalb *in synthetischer Richtung Bedeutung,* wenn auch nur von rein theoretischem Standpunkte aus, zu gewinnen.

1. So addieren [1] sie Wasser, Alkohole, Ammoniak, Amine, Phenylhydrazin an eine der Doppelbindungen und gehen dabei in Säuren bez. Säurederivate über:

$$R_2C:C:O + HOH = R_2CH \cdot C\!\!\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

$$R_2C:C:O + HNH_2 = R_2CH \cdot C\!\!\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

2. Mit einigen tertiären Basen, wie Chinolin, Pyridin, bilden sie eigentümliche Verbindungen, „Ketenbasen“ genannt [2]. Bei diesen sind zwei Mol. Keten an das N-Atom von einem Mol. Base derart gebunden, daß das N-Atom

[1]) G. Schroeter, B. 42, 2346 (1909).
[2]) Wedekind und Miller, B. 42, 1269 (1909).

mit seinen fünf Valenzen durch Kohlenstoffvalenzen abgesättigt ist, eine Bindungsart des N-Atoms, wie sie bisher noch nicht bekannt war.

Darstellung des Chinolinanlagerungsproduktes[1]. Man versetzt 40 ccm $^1/_2$ n-Petrolätherlösung von Diphenylketen mit 1,5 g in 40 ccm absolutem Äther gelöstem Chinolin. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit scheiden sich nach $^1/_2$—1 Stunde schwachgelbe Prismen aus und vermehren sich bei längerem Stehen. Nach 12 Stunden wird die Mutterlauge abgegossen, die Kristalle werden mit Petroläther nachgewaschen und rasch im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 3,0—3,5 g = 60—70 %. Schmelzpunkt 121—122°.

Während die „Ketenbasen" die Zusammensetzung 2 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase haben, konnten Wedekind[2]) und Miller die „Keteniumbasen" isolieren, welche die Zusammensetzung 1 Mol. Keten + 1 Mol. Tertiärbase aufweisen. Sie entstehen bei Entziehung von Chlorwasserstoff aus Säurehaloiden mittels einer fetten Tertiärbase. So z. B. führt die Einwirkung von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid zur Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2C:CO + N(C_2H_5)_3$. Die Keteniumbasen sind durch eine hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet, zeigen die Reaktionsfähigkeit der Ketene nicht mehr, und es ist für sie eine der nachfolgenden Formeln in Betracht zu ziehen.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C-C:O \text{ (C und C:O über } N(C_2H_5)_3 \text{ verbunden)} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C:C-O \text{ (C und O über } N(C_2H_5)_3 \text{ verbunden)}$$

Darstellung von Phenyl-chlor-keten-triäthylium[3], $C_6H_5 \cdot C\,Cl:CO, N(C_2H_5)_3$. In einem mit Rückflußkühler und Chlorkalziumrohr versehenen Rundkolben (1 l), aus dem die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt ist, befinden sich 59,3 g frisch destilliertes Triäthylamin, verdünnt mit gut getrocknetem, niedrig siedendem Ligroin; hierzu läßt man unter kräftigem Umschütteln langsam 110 g Phenylchloracetylchlorid[4]) — gelöst in ca. 150 g Ligroin — tropfen. Das Gefäß wird hierbei mit Eis gekühlt. Der Kolbeninhalt stellt nach beendeter Reaktion eine dicke, gelbliche Masse dar, die abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und im Soxhlet-Apparat mit Äther bis zum farblosen Ablaufen des Extraktionsmittels ausgezogen wird. Es bleibt 79,5 g salzsaures Triäthylamin zurück, während 80,7 g zu erwarten sind. Die gelblich gefärbten Äther-Ligroin-Filtrate und -Extrakte geben auf weiteren Zusatz von Triäthylamin keinen Niederschlag mehr; trotzdem verschwindet der Amingeruch beim Umschütteln immer wieder, und schließlich scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine dicke, gelblichbraune Masse, die im Hochvakuum (0,1 mm) unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Sicherheitsflasche bei 138—142° als hellgelbe, dicke Flüssigkeit überdestilliert. Innerhalb einiger Tage wird dieselbe bei Zimmertemperatur fest. Von noch anhaftendem Öl auf Tontellern befreit, wird das Produkt kurze Zeit in methylalkoholischer Lösung mit wenig Tierkohle erwärmt und nach dem Filtriren und Abkühlen vorsichtig mit wenig kaltem Wasser gefällt. Man erhält so das Phenyl-chlor-keten-triäthylium als farbloses Kristallpulver, welches nach Trocknen im Vakuumexsikkator den Schmelzpunkt 51° zeigt.

3. Ferner lagern sich Ketene an verschiedene Doppelbindungen an. So entstehen mit Schiffschen Basen β-Laktame[4]), Vierringe, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, z. B.

$$\underset{\text{Benzylidenanilin}}{C_6H_5CH:NC_6H_5} + \underset{\text{Diphenylketen}}{(C_6H_5)_2C:CO} = \begin{matrix} C_6H_5CH - NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C - CO \end{matrix}$$

Zu 18 g Benzylidenanilin in 40 ccm Äther werden 200 ccm einer $^1/_2$ n-Ketenlösung in Petroläther zufließen gelassen. Unter Erwärmen scheidet sich sofort das Anlagerungsprodukt in farblosen Nadeln aus. Nach 12 Stunden wird abfiltriert und mit Äther und Petrol-

[1]) Staudinger, Ann. 356, 51 (1907).
[2]) Wedekind und Miller, B. 42, 1269 (1909).
[3]) Wedekind und M. Miller, B. 42, 1273 (1909).
[4]) Bischoff u. Walden, A. 279, 122 (1894).

äther gewaschen. Ausbeute ca. 27 g. Das Additionsprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig bei 159—160°.

4. Wie sich Ketene an die >C:N-Bindung anlagern unter Bildung von β-Laktamen, so reagieren sie mit der >C:O-Bindung, dem Karbonyl, und bilden β-Laktone[1]). Die >C:O-Gruppe reagiert viel schwerer als die >C:N-Gruppe; bei den gewöhnlichen Aldehyden oder Ketonen tritt keine Reaktion ein, erst wenn der C:O-Gruppe gewisse doppelte Bindungen benachbart sind, wird sie additionsfähig. Die primären Anlagerungsprodukte, die β-Laktone, sind oft nicht existenzfähig und zerfallen meist schon bei der Bildung in Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd.

Der aus Dibenzalaceton und Diphenylketen entstehende Kohlenwasserstoff ist gefärbt und ist in bezug auf die Lage der Doppelbindungen ein Analogon der von Thiele dargestellten Fulvene:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH:CH \\ C_6H_5CH:CH \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} O - CO \\ | \quad\;\; | \\ C - C(C_6H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH:CH \\ C_6H_5CH:CH \end{matrix}\!\!>\!\!C:C(C_6H_5)_2 + CO_2$$

β-Lakton nicht existenzfähig

Aus Fluorenon entsteht mit Diphenylketen das Diphenyldiphenylenäthylen, aus Benzophenon das Tetraphenyläthylen. Aus Chinon und Diphenylketen wurde ein β-Lakton und daraus das Diphenylchinomethan von Bistrzycki und Baeyer und das Tetraphenylparaxylylen von Thiele und Balhorn erhalten.

5. Organische Magnesiumverbindungen reagieren mit Ketenen unter Anlagerung an die C=O-Doppelbindung[2]). So entsteht aus dem *Diphenylketen mit Phenylmagnesiumbromid der Triphenylvinylalkohol:*

$$(C_6H_5)_2C:C:O + C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_2C=C\begin{matrix} OMgBr \\ C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow (C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5.$$

Darstellung von Triphenyl-vinylalkohol[2]). Eine ätherische Lösung von etwas mehr als einem Mol. Phenylmagnesiumbromid wird zu einer ca. $^1/_2$ n-Lösung von Keten in Äther oder Petroläther gegeben. Der Versuch muß unter Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. Es tritt sofort Reaktion ein; bei Anwendung von Petrolätherlösung scheidet sich etwas Magnesiumsalz aus. Die Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen (eine Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen abdestilliert. Den so erhaltenen Triphenylvinylalkohol reinigt man durch Alkohol und kristallisiert ihn aus Äther um.

D. Aldehyd- und Ketonalkohole, Kohlenhydrate.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man früher insbesondere drei Gruppen von Substanzen: die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Zellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Nachdem durch die klassischen Arbeiten von Emil Fischer die Gruppe der Kohlenhydrate immer mehr und mehr aufgeklärt und der Formenreichtum zufolge der zahlreichen synthetischen Produkte ein sehr großer wurde, mußte der Begriff der Kohlenhydrate bekanntlich er-

[1]) Staudinger, Ann. 356, 51 (1907).
[2]) Staudinger, B. 41, 609 (1908).

weitert und eine neue Nomenklatur eingeführt werden. Man teilt dieselben hiernach zunächst ein in zwei große Hauptklassen:

A. Monosaccharide oder Monosen (z. B. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$).

B. Polysaccharide oder Polyosen (z. B. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$).

Der Monosecharakter einer Verbindung, welcher nach der älteren Auffassung im Vorhandensein von sechs Kohlenstoffatomen im Molekül bestand, ist nach unseren jetzigen Kenntnissen wesentlich durch ihre Konstitution als Aldehydalkohol mit der charakteristischen Gruppe — CH(OH) — CH : O, oder als Ketonalkohol mit der charakteristischen Gruppe — CO · CH_2OH bedingt. Danach sind nicht nur Verbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen, sondern auch minder kohlenstoffreiche Aldehyd- bez. Ketonalkohole zu den Zuckerarten zu rechnen, und es erscheint angezeigt, dieselben hier im Anschluß an die Aldehyde und Ketone zu behandeln.

Das chemische Verhalten der Monosen ergibt sich aus ihrer Natur als Aldehyd- bez. Ketonalkohole.

Als Alkohole vereinigen sie sich leicht mit Säuren zu Estern, z. B. mit Essigsäureanhydrid zu Acetylverbindungen, mit Salpetersäure bei 0° zu Nitraten, mit Basen zu Alkoholaten, den sogenannten Saccharaten, worauf an anderer Stelle näher eingegangen wird.

Als Aldehyde bez. Ketone charakterisieren sie sich durch zahlreiche Reaktionen, von denen nur die wichtigsten angeführt werden können.

a) Bei der *Reduktion* nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in die entsprechenden Alkohole über; aus einer Pentose entsteht also ein fünfwertiger Alkohol oder Pentit, aus einer Hexose ein sechswertiger Alkohol oder Hexit.

b) Bei der *Oxydation* geben sie Karbonsäuren. Die Aldosen werden durch gemäßigte Oxydation zunächst in die entsprechenden Monokarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, die Aldopentosen also in die Pentonsäuren, die Aldohexosen in die Hexonsäuren verwandelt. Bei Anwendung stärkerer Mittel kann die Oxydation weitergehen, bei Hexosen z. B. zu den verschiedenen, stereoisomeren Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$. Die Ketosen liefern bei der Oxydation Säuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Das schwache Reduktionsvermögen der Monosen äußert sich charakteristisch gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, aus der sie Silber ausscheiden, sowie insbesondere gegenüber Fehlingscher Lösung, aus der sie beim Erwärmen rotes Kupferoxydul fällen. Man kann — die Abwesenheit anderer reduzierender Substanzen vorausgesetzt — diese Reaktion nicht nur zur qualitativen Prüfung auf Monosen verwerten, sondern dieselben auch auf Grund konventioneller Bestimmungsmethoden mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen [1]).

Über die **Darstellung der Fehlingschen Lösung** vgl. 2. Bd. 37.

Als Aldehyde bez. Ketone haben die Monosen auch die Fähigkeit, mit Hydrazinen und Hydroxylamin zu reagieren. Insbesondere hat das

---

[1]) Nähere Angaben hierüber siehe Vaubel, Quantit. Bestimm. organ. Verbind., Bd. II, S. 422 ff.; Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 288 ff.; Willcke, Diss. München 1900.

Phenylhydrazin, $C_6H_5NH \cdot NH_2$, sich zur Abscheidung, Erkennung und Umwandlung der verschiedenen Monosen als sehr geeignet erwiesen. Ohne dieses Reagens wären die glänzenden Erfolge, welche Emil Fischer auf dem Gebiete der Zuckerchemie errungen hat, wohl kaum möglich gewesen.

Phenylosazon-Reaktion zum Nachweis von Aldehyd- und Ketonalkoholen.

Läßt man auf 1 Mol. einer Monose 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, so entsteht zunächst ein normales Hydrazon z. B.:

$$\underset{\text{Traubenzucker oder Glukose}}{CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_4 \cdot CH:O} + H_2N \cdot NHC_6H_5 =$$
$$\underset{\text{Glukosephenylhydrazon.}}{CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_4 \cdot CH:N \cdot NHC_6H_5} + H_2O.$$

Erwärmt man aber die Monosen mit überschüssigem Phenylhydrazin, so wirkt dieses wasserstoffentziehend auf den Zucker ein, indem die der ursprünglichen Aldehyd- bez. Ketongruppe benachbarte $CH \cdot OH$-Gruppe zu einer $-CO-$ Gruppe oxydiert wird[1]; letztere reagiert nun wiederum mit dem Hydrazin, und man erhält so Verbindungen mit der charakteristischen Gruppe

$$C_6H_5NH \cdot N:\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} - \overset{|}{C}:N \cdot NHC_6H_5,$$

welche Osazone genannt werden. Im obigen Beispiel resultiert:

$$CH_2 \cdot OH[CH \cdot OH]_3 \cdot \underset{\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\overset{\|}{N}}}{C} - CH = N \cdot NHC_6H_5, \text{ Glukosazon.}$$

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Abscheidung der in Wasser leicht löslichen und meist schwer zum Kristallisieren zu bringenden Monosen aus Gemischen möglich macht. Die Osazone lassen sich durch Umkristallisieren gut reinigen, und durch Bestimmung des Schmelzpunktes kann man dann erkennen, von welcher Monose das Osazon vorliegt.

Darstellung des Phenylglukosazons. Erhitzt man z. B. 1 Teil Glukose mit 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Teilen essigsaurem Natrium und 20 Teilen Wasser auf dem Wasserbade, so beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln des Phenylglukosazons[2]. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser wieder in feinen gelben Nadeln ab. Sie schmelzen bei 205° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, in welcher eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist[3]. Die Bildung und Abscheidung des Phenylglukosazons erfolgt noch in sehr verdünnter Lösung und kann deshalb zum Nachweis des Traubenzuckers benützt werden.

Auch solche Kohlenhydrate, die durch Säuren unter Bildung von Glukose invertiert werden, liefern nach der Inversion mit Phenylhydrazin das Phenylglukosazon. Es ist

[1] Das Phenylhydrazin selbst wird, indem es dem Zucker zwei Atome Wasserstoff entzieht, durch diese in Anilin und Ammoniak übergeführt: $C_6H_5NH \cdot NH_2 + H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3$.

[2] E. Fischer, B, 17, 579 (1884). [3] E. Fischer, B. 41, 75 (1908).

vorteilhaft, für die Darstellung größerer Mengen des letzteren den Invertzucke zu benutzen und nach folgender Vorschrift zu arbeiten [1]).

Darstellung von Phenylglukosazon aus Rohrzucker. 100 g Rohrzucker werde in 1 l Wasser gelöst, mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und etwa eine Stund auf dem Wasserbade erwärmt. Hierdurch wird der Rohrzucker invertiert und in ein Gemisc von gleichen Teilen d-Fruktose und d-Glukose umgewandelt. Die vorhandene Schwefelsäur bindet man hierauf durch Zusatz von 170 g Natriumacetat und fügt weiter 100 g Phenylhydrazi zu, das sich fast völlig löst. Die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasser bade erst gelb, dann orange, und bereits nach kurzer Zeit beginnt das Phenylglukosazon sic in gelben Nadeln auszuscheiden. Schließlich, nach etwa dreistündigem Erwärmen, liegt ei dicker, reingelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag vor, der abfiltriert, mehrmals mi Wasser und später einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen wird. Das Filtrat wir abermals zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und liefert dann eine zweite, etwa weniger reine Kristallisation von Phenylglukosazon, das zweckmäßig mit etwas Aceton aus gewaschen wird.

Phenyl-Galaktosazon zeigt bei sehr raschem Erhitzen gegen 188 Dunkelfärbung und schmilzt dann bei 193° unter Gasentwicklung. Bei lang samem Erhitzen erfolgt das gleiche erheblich tiefer, wenig über 180°. — Phenyl-Maltosazon schmilzt gegen 205° (korr. 208°). — Bei Phenyl-Laktosazon beginnt die Schmelzung gegen 200° (korr. 203°), wird abe erst vollständig bei 210—212° (korr. 213—215°), wobei ebenfalls stark Zersetzung eintritt.

In jüngster Zeit hat E. Fischer [2]) über die **Darstellung der Osazon** noch folgende Erfahrungen mitgeteilt.

An Stelle des zuerst von ihm empfohlenen Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazi und Natriumacetat (vgl. vorstehende Angaben) kann man auch eine Auflösung von Phenyl hydrazin in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure anwenden; dann ist es abe ratsam, das käufliche Phenylhydrazin, welches meist durch Oxydation rot bis braun geworde ist, durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Löst sich die Base nich völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Volumen Wasser und 1 Volume 50 prozentiger Essigsäure, so ist sie vorher auch noch durch Kristallisation aus Äther zu reinigen. Es wurde fernerhin die Beobachtung gemacht, daß es für die Osazonbildung be Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin in manchen Fällen vorteilhaft ist, der Flüssig keit noch Kochsalz zuzufügen.

E. Fischer hält es deshalb im ganzen für bequemer, bei der Bereitung der i Wasser schwer löslichen Osazone das früher vorgeschlagene Gemisch von 2 Teilen salzsauren Phenylhydrazin und 3 Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden. Das salzsaur Phenylhydrazin muß allerdings rein sein, und es ist deshalb notwendig, das meist stark ge färbte käufliche Präparat aus heißem Alkohol umzukristallisieren, bis es ganz farblos ge worden ist.

Nachweis von Traubenzucker im Harn. Nach A. Neumann [3]) empfiehlt es sich hierbei die Menge des Phenylhydrazins möglichst zu beschränken, dagegen einen Überschu von Essigsäure zu nehmen. Da das Auskristallisieren des Osazons durch diesen Überschu erschwert wird, ist nach beendigter Reaktion mit Alkali abzustumpfen. Auch die Gegenwar von Natriumacetat begünstigt die Abscheidung des Osazons. Zu 5 ccm Zuckerlösung bzw Zuckerharn werden 2 ccm mit Natriumacetat gesättigter Essigsäure und 2 Tropfen Phenyl hydrazin hinzugefügt, die Mischung wird auf 3 ccm eingedampft. Beim Abkühlen scheide sich das Osazon aus.

Für den Nachweis kleinster Zuckermengen im Harn mit Phenylhydrazi gibt E. Salkowski [4]) folgende Vorschrift: Zu 5 ccm Harn setzt man ½ ccm Eisessig

---

[1]) E. Fischer, B. 19, 1921 (1886).
[2]) E. Fischer, B. 41, 75 (1908).
[3]) A. Neumann, C. 1889 II, 1033.
[4]) E. Salkowski, C. 1906 II, 1852.

dann 20 Tropfen Phenylhydrazin, erhitzt und erhält 1 Minute im Sieden. Dann fügt man 5 Tropfen 15 %iger Natronlauge hinzu, erwärmt ein wenig, läßt etwas abkühlen, setzt drei Viertel des Volumens der Mischung destilliertes Wasser hinzu, erhitzt nochmals bis zum beginnenden Sieden und läßt einen Tag stehen. Bei $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ % Traubenzucker entsteht ein schwefelgelbes, lockeres Sediment, das mikroskopisch aus großen Doppelbüscheln von feinen Nadeln besteht. Bei Milchzucker, Maltose war die so angestellte Reaktion völlig negativ. Verwechslung mit Glukuronsäure ist hingegen nicht ganz in Abrede zu stellen.

Eine sehr gute, aber noch wenig bekannte **Methode zur Darstellung der Osazone für die mikrochemische Untersuchung** ist von W. C. de Graaff angegeben worden[1]. Man mischt 1 Tropfen Phenylhydrazin mit 2 Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers während 2 Minuten. Die Osazonbildung geht hier, da man das Wasser ganz vermeidet und dadurch den Siedepunkt der Mischung sehr erhöht, außerordentlich schnell vor sich. Wenn man jetzt tropfenweise mit Wasser verdünnt, und zwar gerade bis zu dem Punkt, wo eine deutliche Trübung eintritt, so gibt ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf dem Objektglase nach kurzer Zeit eine Kristallisation des Osazons.

Maquenne[2]) hat beobachtet, daß das Gewicht der Osazone, welches man unter gleichen Bedingungen aus gleichen Mengen der verschiedenen reduzierenden Zuckerarten erhält, bei den einzelnen Zuckerarten sehr verschieden, aber konstant ist und folglich zur Charakterisierung und zum Vergleich der Zuckerarten dienen kann. Auch für die Untersuchung von Polybiosen ist diese Methode von Wert: Man kann nämlich das Gewicht der Osazone, welches aus den Spaltungsprodukten einer Polybiose resultiert, zur Kontrolle mit demjenigen vergleichen, welches aus einem Gemisch bekannter Glykosen unter denselben Bedingungen hervorgeht: so wurden z. B. aus 1 g Saccharose nach der Inversion 0,71 g und andererseits aus einem Gemisch von je 0,526 g Glukose und Lävulose 0,73 g Osazone, d. h. nahezu dieselben Mengen erhalten.

Isolierung und Nachweis von Ketosen mit Hilfe von α-Methylphenylhydrazin.

Die eben geschilderte Phenylosazonreaktion hat zwar in zahlreichen Fällen zur Erkennung und Isolierung von Zuckerarten wertvolle Dienste geleistet, aber es ist mit ihrer Hilfe nicht möglich, die Frage nach der Natur eines Kohlehydrats, das heißt ob dasselbe zu den Aldosen oder Ketosen zu zählen ist, zu entscheiden. So zum Beispiel liefern die natürlich vorkommenden, genetisch miteinander verknüpften Zucker der Mannit- und Sorbitreihe Glukose, Mannose und Lävulose mitsamt dem Chitosamin $CH_2OH(CHOH)_3CHNH_2 \cdot CHO$ das gleiche Osazon, und ebenso verhalten sich die Zucker der Dulcit- und Talitreihe.

C. Neuberg hat nun gefunden, daß man in sekundären asymmetrischen Hydrazinen vom Typus $\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$ *besonders im Methylphenylhydrazin* $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$ *ein Reagens auf Ketosen besitzt.* Es geben nämlich unter bestimmten Bedingungen[3]) nur die Ketozucker (Ketosen) mit dieser Base ein Methylphenylosazon, während die Aldosen sowie die Aminozucker vom Typus des Chitosamins unter den gleichen Bedingungen dazu nicht befähigt sind. Die

---

[1]) W. C. de Graaff, Pharmaceut. Weekblad 1905, 346.

[2]) Maquenne, C. r. 112, 799 (1891).

[3]) C. Neuberg, B. 35, 959, 2626 (1902); 37, 4616 (1904); Neuberg und Strauß, Ztschr. für physiolog. Chem. 36, 233 (1902). Man vgl. dazu auch Ofner, M. 25, 1163; 1165 (1905); 27, 75 (1906).

beiden letzteren liefern damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in alle Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können.

Die **Darstellung von d-Fruktose-Methyl-phenylosazon** gestaltet sich z. B. folgender maßen: Man löst 1,8 g Fruktose in 10 ccm Wasser und fügt 4 g Methylphenylhydrazin un so viel Alkohol zu, daß eine klare Mischung entsteht. Nach Zusatz von 4 ccm Essigsäur von 50 % färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Zweckmäßig befördert man die Reaktio durch 5—10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade; längeres Erhitzen ist zu ve meiden. Läßt man dann die Flüssigkeit bedeckt stehen, so beginnt die Kristallisation inner halb einer Viertelstunde und ist nach zwei Stunden vollendet. Reibt man, sobald die erste Kristalle erscheinen, oder impft, so erstarrt die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem dicke Brei gelbroter, verfilzter Nädelchen. Zur Reinigung werden sie aus etwa 10 prozentige Alkohol umkristallisiert, der die Verbindung in der Hitze reichlich, dagegen kaum in de Kälte löst. Schmelzpunkt 153°.

Im Verhalten zu Methylphenylhydrazin liegt also ein allgemeine Reaktion auf Ketosen vor, deren Bildung — wie Emi Fischer zuerst gezeigt hat — zwar bei vielen synthetischen Prozessen bevor zugt ist, sich aber in den meisten Fällen einem exakten Nachweis entzogen ha C. Neuberg konnte in Form der Methylphenylosazone die Ketozucker alle Reihen isolieren, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Methylphenyl-osazon von	Aussehen	Schmelzpunkt
Dioxyaceton	Gelbliche Nadeln	127—130° unter Zersetzung
i-Erythrulose	Gelbe Nadeln	158—159°
i-Xyloketose	Feine gelbe Nädelchen	173°
i-Riboketose	Gelbe Nadeln	175°
d-Arabinoketose	Orangerote Nadeln	172° unter Zersetzung
i-Tagatose	Gelbe Nadeln	148—150°
d-Fruktose	Gelbrote, verfilzte Nadeln	153°
r-Fruktose	Rotstichig gelbe Nadeln	158°

Während Methylphenylhydrazin mit den Ketosen Osazone erzeug liefert es mit den isomeren Aldosen allein unter bestimm ten Bedingungen Hydrazone. Da die letzteren häufig schwer löslic sind, anderseits die Osazonbildung nur in essigsaurer Lösung erfolgt, kann ma Aldosen und Ketosen bisweilen nacheinander mit diesem Reagens abscheiden.

So z. B. gestaltet sich die **Trennung der Lävulose von Mannose und Glukos** hiernach folgendermaßen: Aus einem Gemisch von Mannose und Lävulose scheidet sich erster als Methylphenylhydrazon ab, wenn man die neutrale Flüssigkeit mit einer der Lävulos äquivalenten Menge Methylphenylhydrazin versetzt und durch Zusatz von Alkohol ein gleichmäßige Mischung erzeugt. Bei 24 stündigem Stehen wird die Ausscheidung de Mannosehydrazons recht vollständig. Aus dem Filtrat erhält man nach Zusatz von Essig säure, Erwärmen auf dem Wasserbade usw. leicht das Fruktosazon.

In ähnlicher Weise kann man die Trennung von Frucht- und Traubenzucke erreichen.

Schließlich läßt sich die Überführung der Lävulose in ihr charakteristisches Methyl phenylosazon auch verwenden zur Charakterisierung dieses Zuckers in den Produkten de normalen und pathologischen Stoffwechsels, wo sein Nachweis mit Hilfe sonstige Reaktionen sehr unsicher ist.

Herstellung von Hydrazonen mit Hilfe von as-Benzylphenylhydrazin. Lobr de Bruyn und A. van Ekenstein[1]) haben mit Erfolg das Benzylphenylhydrazo

---

[1]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 15, 97, 227 (1896).

$_6H_5CH_2)(C_6H_5)N - NH_2$ zur Isolierung von Zuckern verwendet, und auch Ruff und Ollen-
rff[1]) bezeichnen es als ein für diesen Zweck gut geeignetes Mittel. Es bietet dieses
ydrazin vor dem einfachen Phenylhydrazin Vorteile durch die leichte Bildungsweise und
e Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, vor den anderen substituierten Phenylhydrazinen
ırch seine einfache Darstellungsweise aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid. Man arbeitet
i der Bereitung der Hydrazone am besten in neutraler alkoholischer Lösung und erhält
bei die Hydrazone gleich in ziemlich reinem Zustande. So z. B. entsteht das l-Xylose-
enzylphenylhydrazon, wenn man 3 g Xylose, in 5 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung
n 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol mischt und nach gelindem Er-
irmen mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach einigen Stunden ist die ganze
asse zu einem Brei seidenglänzender weißer Nadeln erstarrt vom Schmelzpunkt 99°.

p-Bromphenylhydrazin zum Nachweis von Zuckerarten. E. Fischer[2]) hat
erst darauf aufmerksam gemacht, daß das p-Bromphenylhydrazin $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH - NH_2$ zur
kennung einzelner Zuckerarten geeigneter ist wie das Phenylhydrazin. Insbesondere gilt
s für die Arabinose; denn dieselbe liefert mit der bromhaltigen Base ein in kaltem
asser schwer lösliches Hydrazon, welches leicht zu isolieren und deshalb für den Zucker
cht charakteristisch ist. Die Darstellung des p-Bromphenylhydrazins aus Phenylhydrazin
folgt am besten nach dem von L. Michaelis[3]) angegebenen Verfahren.

Nebenbei sei bemerkt, daß nach C. Neuberg mit Hilfe des p-Bromphenyl-
drazins auch der Nachweis der Glukuronsäure $OHC \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot COOH$ leicht
lingt[4]). Die Verbindungen der Säure mit Phenylhydrazin sind nicht zur Erkennung geeignet,
es nicht gelungen ist, von den verschiedenen möglichen Verbindungsformen, wie Hydrazon,
azon, Hydrazid, Hydrazonhydrazid, Osazonhydrazid, Hydrazinsalzen und inneren Konden-
tionsprodukten usw. eine unter allen Umständen und in reinem Zustande zu gewinnen.
euberg erhielt durch Erhitzen wäßriger Glukuronsäurelösung mit der Lösung eines Ge-
sches von salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat eine Hydrazinverbindung
leuchtend hellgelbe Kristallmasse vom Schmelzpunkt 236°. Man kann zu ihrer Dar-
llung folgendermaßen verfahren: Zu 250 ccm wäßriger Glukuronsäurelösung mit einem
halt von 2 g Glukuron fügt man eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salz-
urem p-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat. Die Flüssigkeit trübt sich, wird aber
m Erwärmen im Wasserbad wieder klar. Nach 5—10 Minuten beginnt die Ausscheidung
lgelber Nadeln. Man entfernt das Wasserbad und erhält beim Abkühlen eine reichliche
istallmenge. Nachdem dieselbe abgesaugt ist, erhitzt man das klare Filtrat von neuem im
asserbade bis zur Kristallabscheidung, läßt erkalten, saugt ab usw. Durch vier- bis fünf-
lige Wiederholung dieser Operation gelingt es, in zwei bis drei Stunden fast die gesamte
ukuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die quantitative Bestimmung der Glukuronsäure im Harn führen P. Mayer
d C. Neuberg[5]) derart aus, daß sie den Harn zur Zerlegung der gepaarten Glukuronsäure
verdünnter Schwefelsäure erhitzen, die Glukuronsäure als p-Bromphenylhydrazinverbindung
r Abscheidung bringen und diese wägen.

β-Naphtylhydrazin zum Nachweis von Zuckerarten und zur quantitativen Fällung von Vanillin.

Das β-Naphtylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH - NH_2$ wurde als Reagens auf Zucker-
en zuerst von van Eckenstein[6]) und Lobry de Bruyn benutzt.
äter haben Hilger[7]) und seine Mitarbeiter die reaktionelle Bedeutung des
Naphtylhydrazins gegenüber verschiedenen Zuckerarten festgestellt und unter-
cht, inwieweit deren Hydrazone in ihrem verschiedenen physikalischen Ver-
ten die Möglichkeit einer Trennung verschiedener Zuckerarten bieten können.

[1]) Ruff und Ollendorff, B. 32, 3234 (1899).
[2]) E. Fischer, B. 24, 4221 (1891) [3]) L. Michaelis, B. 26, 2190 (1893).
[4]) C. Neuberg, B. 32, 2395 (1899).
[5]) P. Mayer und C. Neuberg, H. 29, 256 (1900).
[6]) van Ekenstein und Lobry de Bruyn, R. 15, 97, 225 (1896); B. 35, 3082 (1902).
[7]) Hilger und Rothenfusser, B. 35, 1841, 4444 (1902).

Von den erstgenannten Autoren wurden die Naphtylhydrazone in schwach saurer, wäßriger Lösung in der Weise dargestellt, daß sie der konzentrierten und warmen Lösung des Zuckers eine gleiche Menge des β-Naphtylhydrazins, aufgelöst in der molekularen Menge von Eisessig, zufügten und stehen ließen, absaugten und umkristallisierten. Doch ist das hierbei benützte Lösungsmittel Wasser nicht das geeignete. Hilger und Rothenfusser arbeiteten deshalb in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung, wobei sie leicht reine und außerordentlich gut kristallisierende β-Naphtylhydrazone erhielten. Nachfolgende Angabe möge als Beispiel dienen.

Darstellung von Galaktose-β-Naphtylhydrazon. 1 g Galaktose wird in 1 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen und 1 g β-Naphtylhydrazin (Schmelzpunkt 124—125°) unter Erwärmen in 40 ccm Alokohol 96 % gelöst. Beide Lösungen werden warm zusammengefügt, filtriert und zwölf Stunden in einem verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Das entstandene Hydrazon wird mit wenig Äther gewaschen und aus 96%igem Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene Galaktose-β-Naphtylhydrazon ist von weißer Farbe und zeigt, wenn ganz rein, bei raschem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 189—190°.

Es ist zu bemerken, daß sowohl das β-Naphtylhydrazin wie die β-Naphtylhydrazone lichtempfindlich sind, namentlich im feuchten Zustande.

Eine **Trennung von Galaktose, Dextrose und Arabinose,** wie sie bei Hilgers Arbeiten (S. 473) über die Hydrolisierung des Leinsamenschleims erforderlich war, gelingt auf folgender Grundlage: Die äthylalkoholische Lösung der Zucker wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge von β-Naphtylhydrazin in Alkohol versetzt, das Ganze mit Alkohol auf die etwa 40fache Menge des β-Naphtylhydrazins gebracht und 15—20 Stunden stehen gelassen.

Es fiel das Galaktose-β-Naphtylhydrazon aus, welches nach zweimaligem Umkristallisieren ganz rein war.

Die Spaltung der im Vakuum eingedampften Mutterlauge erfolgte mit Formaldehyd; das sich abscheidende Formaldehydhydrazon wurde durch Extrahieren mit Essigester entfernt. Aus dem formaldehydfreien Sirup wurde durch Benzylphenylhydrazin die Arabinose als Benzylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 174° abgeschieden. In der Mutterlauge hiervon konnte mit Hilfe von Diphenylhydrazin die Dextrose als Dextrose-Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 160—161° nachgewiesen werden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß nach den verschiedenen oben skizzierten Arbeitsweisen isomere β-Naphtylhydrazone der Zucker zu entstehen scheinen. Diese Isomerieerscheinung würde sich an die von E. Fischer[1]) und Tafel einerseits, von Skraup[2]) anderseits konstatierte Isomerie bei dem Glukosephenylhydrazon anschließen. Es handelt sich hier wahrscheinlich wohl um Stereoisomerie, welche von der Theorie gefordert wird nach den Formeln:

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}O_5 \cdot CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{r} C_5H_{11}O_5 \cdot CH \\ \| \\ C_{10}H_7 \cdot HN \cdot N \end{array}$$

Im allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung (β-Naphtylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat) die labilen β-Naphtylhydrazone mit niedrigerem Schmelzpunkt und dementsprechend größerer Löslichkeit. Sie werden vom Licht und beim Kochen mit Alkohol schneller zersetzt als die beständigeren, höher schmelzenden Isomeren.

Die von Hilger und Rothenfusser (vgl. S. 473) befolgte Methode zur Darstellung der β-Naphtylhydrazone verdient, wenn es die Erkennung gewisser Zuckerarten gilt, den Vorzug gegenüber dem von Lobry de Bruyn und van Ekenstein (vgl. S. 473) angegebenen Verfahren.

---

[1]) E. Fischer und Tafel, B. 20, 821, 2566 (1887).

[2]) Skraup, M. f. Ch. 10, 406 (1889); Behrend, A. 353, 106 (1907).

Gärungen der Hexosen.

Charakteristisch für die Hexosen ist auch ihre Fähigkeit, durch Einwirkung von Sproß- und Spaltpilzen leicht Gärungen zu unterliegen, welche an anderer Stelle behandelt werden (S. 322 ff.).

Überführung von Hexosen in Glukoside.

1. Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit Salzsäure, so entstehen Äther der Hexosen: Glukoside der Alkohole. Von den hierher gehörigen Verbindungen sind die wichtigsten diejenigen des Traubenzuckers.

Zur Darstellung von Methylglukosid wird Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, welche 0,25 % Salzsäure enthält, 50 Stunden auf 100° erwärmt und die ohne Entfernung der Säure eingedampfte Lösung der Kristallisation überlassen.

Bei dieser Methode werden also Zucker und Alkohole durch die Wirkung von Salzsäure vereinigt. Hier kann auch an Stelle von Zucker die Acetochlorglukose verwendet werden[1]).

2. Eine weitere von Michael gefundene Methode für die künstliche Bereitung der Glukoside beruht auf der *Wechselwirkung zwischen Phenol bez. Alkohol und Acetochlorglukose in alkalisch-alkoholischer Lösung.* So lange die Acetochlorglukose im reinen Zustand kaum zugänglich war, ist diese Methode wegen der schwierigen Ausführung und schlechten Ausbeute nur selten benutzt worden. Seitdem man aber ein bequemeres Verfahren für die Bereitung der *β-Acetochlor-* und *β-Acetobromglukose* kennt, das in der Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker besteht, ist es durch ihre Benutzung gelungen, die ursprüngliche Michaelsche Methode so zu modifizieren, daß Kuppelung und Verseifung des Acetylkörpers getrennt und dadurch die Ausbeute sowie die Sicherheit der Operation gesteigert werden[2]).

Darstellung des β-Phenolglukosids. Man bereitet zunächst β-Acetochlorglukose durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pentacetylglukose.

$$\begin{array}{l} \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH} \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{Pentacetylglukose} \end{array} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \begin{array}{l} \text{CH Cl} \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH} \\ \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{Acetochlorglukose} \end{array}$$

(In beiden Formeln ist O an das erste und vierte C-Atom gebunden.)

10 g reine Pentacetylglukose vom Schmelzp. 134° werden in ein Einschmelzrohr von widerstandsfähigem Glas eingefüllt und der obere Teil des Rohres vor der Gebläselampe stark verengt, damit das spätere Abschmelzen erleichtert wird. Nachdem das Rohr in flüssige Luft eingestellt ist, leitet man durch den engen Hals mit Hilfe eines langen und nicht zu engen Kapillarrohres einen ziemlich starken Strom von Chlorwasserstoff, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet ist. Sorgt man dafür, daß zunächst nur der untere Teil des Rohres von flüssiger Luft umgeben ist, so gefriert das Gas nicht und die Menge der Salzsäure läßt sich ziemlich genau schätzen. Wenn sie ungefähr 15—20 ccm beträgt, entfernt man die Kapillare und schmilzt das Rohr an der verengten Stelle mit der Stichflamme ab. Es wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Stunden aufbewahrt, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht, dann wieder in flüssiger Luft abgekühlt

[1]) E. Fischer, B. 26, 2400 (1893); 28, 1145 (1895); 29, 2927 (1896); W. Königs und W. Knorr, B. 34, 957 (1901).

[2]) E. Fischer und Armstrong, B. 34, 2885 (1901).

und nach dem Öffnen der Spitze an einem ruhigen Orte frei hingestellt. Es erwärmt sich dabei durch die äußere Luft so allmählich, daß die Verdunstung des Chlorwasserstoffs unter ruhigem Kochen stattfindet. Als Rückstand bleibt ein farbloser, dünnflüssiger Sirup. Er wird in etwa 50 ccm reinem Äther gelöst, mit etwa 20 ccm Eiswasser geschüttelt, dann das Wasser erneuert und so lange Natriumbikarbonat zugegeben, als noch starkes Aufschäumen stattfindet. Zum Schluß wird der Äther abgehoben, durch Schütteln mit wenig Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum-Exsikkator verdunstet. Zunächst bleibt dabei ein sirupöser Rückstand, der nach kurzer Zeit völlig erstarrt. Er wird in kochendem Ligroin (90—100°) gelöst. Beim Erkalten fällt zunächst ein Sirup aus, der aber bald, besonders beim Impfen, zu kleinen, farblosen, meist stern- oder kugelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74° erstarrt. 10 g Pentacetylverbindung geben 9 g kristallisierte Acetochlorglukose, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

Um die β-Acetochlorglukose in Tetracetyl-β-Phenolglukosid überzuführen, werden 5 g der ersteren in 150 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst und mit 1 g feingepulvertem trocknen Natriumphenolat bei gewöhnlicher Temperatur heftig geschüttelt. Nach drei Stunden ist das Natriumphenolat verschwunden und Kochsalz an seine Stelle getreten. Man fügt wieder 1 g Phenolat hinzu und nach weiteren drei Stunden das dritte Gramm. Nach 20-stündigem Schütteln pflegt dann die ätherische Lösung frei von Chlor zu sein. Behufs Entfernung des Natriums wird die filtrierte ätherische Lösung mit 2 ccm Eisessig versetzt, das sofort ausfallende Natriumacetat abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum verdunstet und der rückständige Sirup mit kaltem Wasser durchgerührt. Nach einigen Stunden pflegt dann der in Wasser unlösliche Teil zu erstarren. Er wird aus wenig warmem Alkohol umkristallisiert. Die Acetylverbindung schmilzt bei 127°, die Ausbeute beträgt $3^1/_2$ g.

Zur Umwandlung der Acetylverbindung in β-Phenolglukosid löst man 15 g reines kristallisiertes Barythydrat in 250 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 5 g feingepulvertes Tetracetylphenolglukosid zu und schüttelt einige Stunden, bis völlige Lösung eingetreten ist. Um die Verseifung zu Ende zu führen, läßt man die Flüssigkeit noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, fällt jetzt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen und gießt die Lösung in die 10—15fache Menge heißen absoluten Alkohols. Dadurch wird der allergrößte Teil des Bariumacetats gefällt, während das Phenolglukosid in Lösung bleibt. Wird das Verdampfen des Filtrats und das Eingießen in Alkohol wiederholt, so ist die Entfernung des Bariumsalzes vollständig. Die alkoholische Mutterlauge hinterläßt dann beim Verdampfen das Phenolglukosid als farblose, aus langen Nadeln bestehende Kristallmasse. Sie wird durch umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt und schmilzt bei 172—173°.

3. Manche Alkohol-Glukoside, bei denen die unter 1. angeführte Salzsäure-Methode versagt, lassen sich derart darstellen, daß man *Aceto-halogenglukose bei Gegenwart von Silberkarbonat auf Alkohole zur Einwirkung bringt und das hierbei entstehende Tetraacetylderivat nachträglich verseift*[1]). Beispiele dafür sind die Glukoside des Amylenhydrats, Menthols und Borneols.

Darstellung von Menthol-d-glukosid, $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. Man stellt zunächst Tetraacetyl-menthol-d-glukosid $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_6H_7O_5 (C_2H_3O)_4$ folgendermaßen dar. Zu einer Lösung von 6 g Acetobromglukose, die in analoger Weise wie Acetochlorglukose bereitet wird, und 20 g Menthol in 50 ccm trocknem Äther gibt man 6 g frisch bereitetes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und im Exsikkator getrocknetes Silberkarbonat. Beim Schütteln ist die Kohlensäureentwicklung anfangs ziemlich lebhaft, nach etwa einer Stunde wird sie geringer, und man kann jetzt auf der Maschine schütteln. Nach zweitägigem Schütteln wird die Operation unterbrochen. Beim Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung bleibt ein farbloser Sirup, der im Vakuumexsikkator bald kristallinisch erstarrt. Das überschüssige Menthol läßt sich mit Wasserdampf entfernen. Das Reaktionsprodukt wird deshalb mit ca. 50 ccm Wasser übergossen und solange Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, bis das Destillat keinen Mentholgeruch mehr zeigt. Der Rückstand, eine bröcklige Masse, wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. So erhält man die Verbindung in farblosen Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 4 g Tetraacetyl-Mentholglukosid fein gepulvert und mit einer Lösung von 16 g kristallisiertem Barythydrat in 240 ccm Wasser und

---

[1]) E. Fischer u. Raske, B. 42, 1465 (1909).

75 ccm Alkohol 5—6 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 55—60° erwärmt, wobei allmählich völlige Lösung eintritt. In die warme Flüssigkeit wird dann Kohlensäure eingeleitet, das Bariumkarbonat abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterlassen beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen von weißen Kristallen durchsetzten Sirup. Zur Isolierung des Mentholglukosids wird mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat wiederum eingedampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Sirup erstarrt langsam. Zur Reinigung löst man in ungefähr 250 ccm kochendem Wasser und verdampft unter 15—20 mm Druck auf ein geringes Volumen. Während des Eindampfens fällt das Glukosid in Blättchen aus. Das so dargestellte Mentholglukosid enthält 1 Mol. Kristallwasser und schmilzt bei 77—79°.

Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol.

Bei der Behandlung mit Ammoniak in Gestalt von Zinkhydroxyd-Ammoniak wird Traubenzucker schon in der Kälte in Methyl-imidazol (Methyl-glyoxalin) übergeführt[1]. Die Reaktion hat physiologisches Interesse und auch Bedeutung zur Entscheidung der Frage nach den Zwischenprodukten, die beim Übergang von Traubenzucker in Milchsäure gebildet werden. Zur Deutung dieser Reaktion wird angenommen, daß Traubenzucker unter den angewandten Versuchsbedingungen in Glyzerinaldehyd zerfalle, dieser sich in Methylglyoxal umlagere und sich dann nach der bekannten Glyoxalinsynthese mit Ammoniak und Formaldehyd — letzterer auch durch Spaltung des Traubenzuckers entstanden — zu α-Methylimidazol kondensiere.

$$\underset{\text{Methylglyoxal}}{\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ \vdots \\ COH \end{matrix}} + \begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} + \underset{\text{Formaldehyd}}{\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>\!CH} \longrightarrow \underset{\text{Methylimidazol}}{\begin{matrix} CH_3\cdot C - NH \\ \| \\ CH - N \end{matrix}\!\!>\!CH}$$

Darstellung von Methylimidazol. Gut ausgewaschenes und abgepreßtes Zinkhydroxyd aus 1 kg kristallisiertem Zinksulfat wird in einer großen Flasche in 1,5 kg wäßrigem, 25 %igen Ammoniak gelöst, dann mit 1 kg festem Traubenzucker versetzt und verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung färbt sich gelb und allmählich braun und beginnt nach mehreren Tagen ein feines, gelbbraunes Pulver abzusetzen. Der Niederschlag nimmt langsam an Menge zu und wird nach sechs Wochen von der überstehenden, tief braun gewordenen Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Zinksalz wird in heißem Wasser suspendiert, das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Pottasche übersättigt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen die Base als schwach gelb gefärbtes Öl. Man verwandelt sie zur Reinigung in das Oxalat und kristallisiert dieses wiederholt aus 75 %igem Aceton um. Aus dem so gereinigten Oxalat wird die Base mit Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther gesammelt. Beim Eindunsten im Vakuum hinterläßt der Äther nunmehr ein vollkommen farbloses Öl, das nach kurzer Zeit zu einer weißen, geruchlosen Kristallmasse erstarrt. Schmelzpunkt des Methylimidazols 56°.

Aus 1 kg Traubenzucker scheiden sich ca. 200 g Zinksalz ab, die ca. 100 g reines Methylimidazol liefern. Dadurch ist diese Base sehr leicht zugänglich geworden.

Auch andere Zuckerarten, wie d-Mannose, d-Fruktose, d-Sorbose, d-Arabinose, l-Xylose, Milchzucker, Rohrzucker usw. liefern bei Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak das α-Methylimidazol. Die **Versuchsanordnung** ist dabei ganz allgemein folgende: Zinkhydroxyd aus 1 Teil kristallisiertem Zinksulfat wird mit 2 Teilen 25 %igem wäßrigen Ammoniak und 1 Teil Zucker versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen.

[1]) Windaus und Knoop, B. 38, 1166 (1905); Windaus, B. 39, 3886 (1906); 40, 799 (1904).

Synthetische Bildungsweisen von Monosen.

Man erhält verschiedene Monosen künstlich auf folgenden Wegen:

1. „Das Glyzerin ist das Tor geworden, durch welches die Synthese zu den natürlichen Zuckern gelangen konnte," wie E. Fischer sich ausdrückt. *Bei vorsichtiger Oxydation des Glyzerins mit Salpetersäure oder mit Brom erhält man ein Produkt, welches die Reaktionen der Monosen zeigt und des-Glyzerose genannt wurde*[1]).

Darstellung von Glyzerose. Man löst 10 g Glyzerin und 35 g kristallisierte Soda in 60 g warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt 15 g Brom hinzu. Dasselbe löst sich beim Umschütteln und sofort beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; die Reaktion ist zwar erst nach einer halben Stunde beendet, aber schon nach zwei Minuten läßt sich die Entstehung der Glyzerose beweisen. Man versetzt zu dem Zweck eine Probe der Flüssigkeit zur Zerstörung der unterbromigen Säure bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure und fügt dann nach dem Übersättigen mit Alkali Fehlingsche Lösung hinzu. Beim Erwärmen erfolgt jetzt Rotfärbung und Abscheidung von Kupferoxydul.

Am reinsten gewinnt man die Glyzerose durch Einwirkung von Bromdampf auf die Bleiverbindung des Glyzerins. Allerdings besteht der so gebildete Sirup der Hauptsache nach aus Dioxyaceton, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$. Er wird durch verdünnte Alkalien in eine Ketohexose, die α-Akrose oder i-Fruktose, verwandelt. Aus letzterer kann weiter sowohl Traubenzucker als auch Fruchtzucker erhalten werden.

Ganz allgemein lassen sich die Aldosen und Ketosen durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (mit Salpetersäure, Natriumhypobromit, Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat, Bleisuperoxyd und Salzsäure) gewinnen. So liefert Arabit, $C_5H_{12}O_5$, die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, Mannit die Mannose usw.

Eine **Totalsynthese des Dioxyacetons** und, nebenbei bemerkt, damit zugleich eine solche des Glyzerins, hat O. Piloty[2]) durchgeführt.

Sie gewinnt eine spezielle Bedeutung dadurch, daß sie, ausgehend vom Formaldehyd, sich vielleicht dem natürlichen Bildungsprozesse der Zuckerarten nähert und zur einfachsten Ketose, einem Baustein von fundamentaler Bedeutung für diese Körperklasse, führt. Das Dioxyaceton ist nämlich diejenige Triose, welche beim Aufbau der Fruktose die Ketogruppe in das neue Molekül mitbringt und dieser Verbindung den Charakter eines Zuckers verleiht. Seine Synthese gestaltet sich folgendermaßen:

Sie geht aus vom Nitroisobutylglyzerin, welches von Henry[3]) durch Kondensation von Formaldehyd mit Nitromethan erhalten wurde. Der Nitrokörper liefert bei der Reduktion die entsprechende Hydroxylaminverbindung und durch Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelt sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatoms als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons. Es gelang nun Piloty, aus diesem Oxim das reine kristallisierte Dioxyaceton selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wäßriger Lösung nach der Gleichung ein:

$$2\,(CH_2 \cdot OH)_2C:NOH + 2\,Br_2 + H_2O = 2\,(CH_2 \cdot OH)_2CO + N_2O + 4\,HBr.$$

Die einzelnen Phasen der ganzen Synthese lassen sich durch das Schema wiedergeben:

---

[1]) E. Fischer und Tafel, B. 20, 1088, 3384 (1887) und 21, 2634 (1888).
[2]) O. Piloty, B. 30, 3161 (1897).
[3]) L. Henry, Bull. Acad. Belg. [3] XXX, Nr. 7, 25. B. 30, 2206 (1897).

$$\left.\begin{matrix}3CH_2O \\ CH_3 \cdot NO_2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH\end{matrix} \!\!> C \cdot NO_2 \xrightarrow{\text{Reduktion}} \begin{matrix}CH_2OH \\ CH_2OH \\ CH_2OH\end{matrix} \!\!> C \cdot NHOH \xrightarrow{HgO}$$

Nitroisobutylglyzerin

$$\begin{matrix}CH_2OH \\ C:NOH \\ CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{Br} \begin{matrix}CH_2OH \\ CO \\ CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{H_2} \begin{matrix}CH_2OH \\ CH \cdot OH \\ CH_2OH\end{matrix}$$

Oxim des Dioxyacetons — Dioxyaceton — Glyzerin.

Für die **Überführung von Dioxyacetoxim in Dioxyaceton** gibt Piloty[1]) folgende Vorschrift: 10 g Dioxyacetoxim werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und in die Lösung 15 g Brom so schnell eingetragen, daß die Temperatur sich bis höchstens 40° steigert. Die Flüssigkeit nimmt bei der ersten Portion Brom eine schwache blaugrüne Färbung an, die jedoch sehr bald verschwindet. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die farblose Lösung vier Minuten auf dem Wasserbade auf 40° erhalten. Hierauf wird abgekühlt und die entstandene Bromwasserstoffsäure durch in Wasser aufgeschlämmtes Bleikarbonat weggenommen. Das Filtrat von den Bleisalzen wird schnell mit wenig Silberoxyd geschüttelt, bis eine Probe keine Reaktion mehr auf Bromwasserstoff ergibt, schnell filtriert und das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das klare und völlig farblose Filtrat wird sofort im Vakuum bei 30° (Badtemperatur) vollständig eingedampft. Es hinterbleibt ein ganz farbloser, wasserklarer Sirup, der in 30 ccm absolutem Alkohol aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung wird mit 90 ccm Äther in kleinen Portionen versetzt. Es fallen weiße amorphe Flocken aus, die sich zu einem Sirup verdichten. Der letztere wird nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge Äther gefällt. Es fallen nur noch wenige Tropfen eines immer noch Fehlingsche Lösung reduzierenden Sirups aus. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft, wobei ein farbloser Sirup hinterbleibt, der im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb zwölf Stunden vollständig zu einer weißen harten Kristallmasse von reinem Dioxyaceton erstarrt. Ausbeute 95 % der Theorie.

Durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und gegen Fehlingsche Lösung erweist sich das Dioxyaceton den Zuckerarten mit 6 Kohlenstoffatomen nahe verwandt, die Einwirkung von Natriumbisulfit charakterisiert diesen Körper als ein echtes Derivat des Acetons.

2. Die gleiche Akrose wie aus Glyzerin, also die i-Fruktose, kann auch aus Formaldehyd durch Kondensationsmittel erhalten werden. Läßt man ihn mit Kalkwasser zusammen stehen, so erleidet er „Aldolkondensation" und es entsteht neben anderen Verbindungen ein Gemenge von Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, welches als Formose bezeichnet worden ist und aus dem α-Akrose isoliert werden kann.

O. Loew z. B. fand, daß 3,5-4 %ige, mit Kalk gesättigte Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 5—6 Tagen unter gleichzeitiger Formiatbildung bis zum Verschwinden des Formaldehyds verzuckert wird. Bei zu geringer Kalkkonzentration kann die Kondensation ausbleiben, bei erhöhter Formaldehydkonzentration geht viel des Aldehyds in Formiat über. Loew zeigte ferner, daß gesättigtes Kalkwasser bei 100° in 1 %iger Formaldehydlösung beträchtliche Kondensation bewirkt, während Barytwasser in derselben Verdünnung nur wenig Zucker bildet. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein fanden im mit Kalk frisch gefällten Bleihydroxyd ein den anderen überlegenes Kondensationsmittel. Von demselben wird nämlich eine [illegible] %ige Formaldehydlösung bei 100° im Verlauf von 1½ Stunden unter geringer Bleiformiatbildung vollständig verzuckert. Die allgemeinen Konzentrations-

[1]) v. Piloty, B. 30, 3161 (1897).

bedingungen und Grenzen für die Bildung von Zucker wurden von H. und A. Euler eingehend studiert[1]). Sie haben auch festgestellt, daß beim Kochen von 1 l 2 %iger Formaldehydlösung mit 10 g Kalziumkarbonat unter Rückfluß in reichlicher Menge (ca. 30 % vom angewandten Formaldehyd) i-Arabinoketose gebildet wird.

3. Von nicht geringer Bedeutung für den Aufbau der Zucker ist die sogenannte *Zyanhydrinsynthese*[2]). Als Aldehyde oder Ketone verbinden sich die Monosen mit Zyanwasserstoff zu Zyanhydrinen (S. —1) und es wird hierdurch ein Aufbau kohlenstoffreicherer aus kohlenstoffärmeren Aldosen ermöglicht. Die Zyanhydrine geben bekanntlich durch Verseifung Oxykarbonsäuren. Diese gehen leicht in Laktone über, welche sich mit Natriumamalgam zu Aldosen reduzieren lassen. So zum Beispiel erhält man aus dem Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ einen neuen Zucker $C_7H_{14}O_7$ gemäß dem Schema:

$$\underset{\text{Glukose}}{CH_2OH \cdot [CHOH]_4 \cdot CH = O} + HCN \longrightarrow \underset{\text{Glukosezyanhydrin}}{CH_2OH \cdot [CHOH]_4 \cdot CHOH \cdot CN} \xrightarrow{\text{Verseifung}}$$

$$\underset{\text{Glukoheptonsäure}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\underset{\text{Lakton der Glukoheptonsäure}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot \underbrace{CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO}_{O}}$$

$$\xrightarrow{H_2} \underset{\text{Glukoheptose.}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH : O}$$

Mit dem so gewonnenen Zucker läßt sich der Aufbau in der gleichen Weise wiederholen, und man ist so bis zu Nonosen gelangt. Die Fruchtbarkeit der Methode wird noch dadurch vergrößert, daß die Anlagerung der Blausäure bei den Zuckerarten zwei stereoisomere Produkte liefert. Damit ist im Prinzip die Möglichkeit gegeben, aus jedem bekannten Zucker alle kohlenstoffreicheren Oxysäuren, Zucker und mehrwertigen Alkohole, welche durch die Theorie vorhergesehen sind, tatsächlich zu gewinnen.

Die oben skizzierte Darstellung der Glukoheptose ist folgendermaßen durchzuführen[3]).

a) **Darstellung des Glukoheptonsäure-laktons.** 5 kg wasserfreier sog. amerikanischer Traubenzucker werden in einem großen Glasballon in 25 l einer 3 %igen wäßrigen Blausäure gelöst und 10 ccm gewöhnlicher Ammoniaklösung zugesetzt. Die Mischung bleibt bei einer Temperatur von 25° sechs Tage stehen, wobei sie sich allmählich braun färbt und der Geruch nach Blausäure bedeutend schwächer wird. Die Flüssigkeit wird nun rasch bis zum Sieden erwärmt und mit 6,7 kg kristallisiertem Barythydrat, welche in 20 l Wasser heiß gelöst sind, bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Diese Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Zu der heißen Flüssigkeit fügt man dann so viel Schwefelsäure, daß sie stark sauer reagiert, verjagt die unveränderte Blausäure durch weiteres Kochen, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat in einer flachen Schale mit schwach gespanntem Wasserdampf bis zum dicken Sirup. Der letztere beginnt in der Kälte nach mehreren Tagen zu kristallisieren und scheidet in einigen Wochen den größten Teil des α-Heptonsäurelaktons ab. Um die Kristalle von der dicken dunklen Mutterlauge zu trennen, wird die Masse mit 80 %igem Alkohol angerieben und auf der Saugpumpe abfiltriert oder noch besser auf einer Zentrifuge abgeschleudert. 18,5 kg Traubenzucker lieferten von diesem Produkte 6,5 kg. Aus der Mutterlauge kann durch Abdampfen und längeres Stehen-

---

[1]) H. und A. Euler, B. 39, 39 u. 45 (1906).
[2]) E. Fischer, B. 23, 2226, 2611 u. 2623 (1900); A. 270, 64 (1892).
[3]) E. Fischer, A. 270, 70 (1892).

lassen eine zweite Kristallisation von etwa 850 g desselben Materials gewonnen werden. In der letzten Mutterlauge ist die β-Heptonsäure.

b) **Überführung des Glukoheptonsäure-laktons in α-Glukoheptose.** 50 g des Heptonsäurelaktons werden in einer starkwandigen Flasche von etwa $1\frac{1}{2}$ l Inhalt in 500 g Wasser gelöst und in einer Kältemischung bis zur Eisbildung abgekühlt. Jetzt fügt man 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 250 g $2\frac{1}{2}$ %iges möglichst reines Natriumamalgam zu. Die Masse wird sofort heftig geschüttelt und in kurzen Intervallen Schwefelsäure immer in Mengen von 4—5 ccm zugegeben, so daß die Reaktion der Lösung dauernd sauer bleibt. Dabei ist es vorteilhaft, durch häufiges Eintauchen in die Kältemischung die Flüssigkeit möglichst kühl zu halten. Das Amalgam wird in etwa 10—15 Minuten verbraucht; man benutzt die Pause, um die Lösung wieder bis zur Eisbildung abzukühlen, fügt dann neue 250 g Amalgam zu und verfährt wie zuvor. Nachdem auf diese Weise im ganzen 750 g Amalgam verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Dieselbe nimmt etwa 50 Minuten in Anspruch. Man versetzt nun die vom Quecksilber getrennte Lösung mit so viel Natronlauge, daß sie nach halbstündigem Stehen noch alkalisch reagiert. Dies geschieht, um das unveränderte Lakton in das Natriumsalz umzuwandeln. Die mit Schwefelsäure genau neutralisierte Lösung wird zur Klärung mit wenig reiner Tierkohle erwärmt und filtriert. Für die Isolierung des Zuckers können mehrere solcher Portionen vereinigt werden. Man gießt dann zu der heißen Lösung das achtfache Volumen heißen 96 %igen Alkohols unter Umrühren allmählich zu und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen. Hierdurch wird das Natriumsulfat und der größere Teil der organischen Natriumsalze gefällt, während der Zucker in der Regel vollständig in Lösung bleibt.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol zweckmäßig in einer Metallblase auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Lösung in einer Kupferschale zuerst über freiem Feuer und zum Schluß auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der Zucker bald als dicke Kristallmasse ab. Dieselbe wird nach einigen Stunden auf der Pumpe möglichst scharf abgesaugt und zuerst mit 90 %igem, dann 80 %igem und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute schwankt bei verschiedenen Versuchen zwischen 32 und 38 % des angewandten Laktons; aus der Mutterlauge ist in der Regel nur wenig Zucker mehr zu gewinnen, da die Kristallisation desselben durch andere Produkte verhindert wird.

4. *Eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette von Hexosen* ist mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen von Paal und Hörnstein[1]) ausgeführt worden. Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen reagieren nämlich die Organomagnesiumhaloide im allgemeinen nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!CO + R'MgX = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R'\\OMgX\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!CO + R'MgX = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R'\\OMgX\end{matrix}$$

Durch Wasser und verdünnte Säuren werden die Reaktionsprodukte zerlegt; aus den Aldehyden entstehen sekundäre, aus den Ketonen tertiäre Alkohole.

Auch auf Laktone wirken Organomagnesiumsalze unter Bildung tertiärer Alkohole ein[2]). Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxykarbonsäuren sehr leicht in Laktone übergehen, lag es, da die Hexosen selbst nicht geeignet erschienen, nahe, Organomagnesiumsalze auf solche Laktone einwirken zu lassen. Aus praktischen Gründen wurden dieselben in Gestalt ihrer Acetylderivate angewandt.

In der Tat führte die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lakton der d-Glykonsäure zur Synthese eines 1,1-Diphenylhexits, der

[1]) Paal und Hörnstein, B. 39, 1361, 2823 (1906). [2]) Houben, B. 37, 489 (1904).

auf Grund seiner Bildungsweise aus einem Derivat des Traubenzuckers höchst wahrscheinlich als 1,1-Diphenyl-d-sorbit aufzufassen ist:

$$\underset{O\cdot COCH_3}{CH_2} - \underset{O\cdot COCH_3}{CH} - \overset{\ulcorner}{CH} - \underset{O\cdot COCH_3}{CH} - \underset{O\cdot COCH_3}{CH} - \overset{O \urcorner}{C:O} \xrightarrow{10\,C_6H_5MgBr}$$

$$4\,CH_3\cdot C{\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ OMgBr \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}} + \underset{OMgBr}{CH_2} - \left[\underset{OMgBr}{CH}\right]_4 - C{\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ OMgBr \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}} \xrightarrow{\text{verd. } H_2SO_4}$$

$$\begin{matrix} HO \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\!\!>C - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - C{\begin{smallmatrix} OH \\ H_2 \end{smallmatrix}}$$

Auch die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Tetraacetyl-d-Galaktolakton liefert einen 1,1-Diphenylhexit, dessen sterische Konfiguration noch nicht sicher bekannt ist.

Darstellung von 1,1-Diphenylhexit. 3 g d-Glykonsäure werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Acetolakton verwandelt. Dasselbe wird in ca. 20 ccm Benzol gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Diese Lösung läßt man zu der in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler befindlichen Phenylmagnesiumbromidlösung fließen. Letztere wird aus 29 g Brombenzol, in 80 ccm Äther gelöst, und 4,5 g Magnesium dargestellt. Den Kolbeninhalt erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbade und erhitzt dann am absteigenden Kühler im Ölbade eine halbe Stunde auf 105—110°, wobei Äther und Benzol abdestillieren. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse unter sorgfältiger äußerer Kühlung mit möglichst wenig Eis und dann mit der zur Zerlegung der Magnesiumverbindungen nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsprodukte, Diphenyl-hexit und Methyldiphenyl-karbinol, scheiden sich als öldurchtränkte Masse ab, die noch etwas Benzol und Äther enthält. Sie wird mittels Filtration durch ein nasses Filter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, der Filterrückstand im Vakuum von anhängendem Wasser, Äther und Benzol befreit und dann der halbfeste, braune Rückstand mit Petroläther geschüttelt, der die öligen Bestandteile und das Methyldiphenylkarbinol löst, während der rohe Hexit ungelöst als krümlige, graue Masse zurückbleibt.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in siedendem Essigester gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in feinen, konzentrisch gruppierten, fast weißen Nadeln ab. Der wäßrigen Lösung, von der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes herrührend, kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester ebenfalls noch eine geringe Menge des Hexits entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester oder absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz rein in weißen, bei 154—157° schmelzenden Nadeln.

5. Im Anschluß an den unter 3 geschilderten Aufbau sei noch eine Reaktionsfolge hervorgehoben, welche die *Überführung der Ketosen in Aldosen* gestattet. Die Ketose liefert bei der Reduktion den entsprechenden Alkohol, dieser geht durch Oxydation in die entsprechende einbasische Säure über, welche leicht Wasser abspaltet und Lakton liefert. Letzteres endlich gibt bei der Reduktion die Aldose.

$$\underset{\text{Ketohexose}}{CH_2OH(CHOH)_3\cdot CO\cdot CH_2OH} \xrightarrow[\text{duktion}]{\text{Re-}} \underset{\text{Hexit}}{CH_2OH(CHOH)_3\cdot CHOH\cdot CH_2OH}$$

$$\xrightarrow[\text{dation}]{\text{Oxy-}} \underset{\text{Hexonsäure}}{CH_2OH(CHOH)_3\cdot CHOH\cdot COOH}$$

$$\xrightarrow[\text{abspaltung}]{H_2O-} \underset{\text{Lakton der Hexonsäure}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot \underbrace{CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CO}_{O}}$$

$$\xrightarrow[\text{duktion}]{\text{Re-}} \underset{\text{Aldohexose}}{CH_2OH\cdot (CHOH)_3\cdot CHOH\cdot CH:O}$$

Abbau des Traubenzuckers.

Mit Hydroxylamin liefern die Zucker Oxime, indem der Aldehyd- oder Ketonsauerstoff durch die Gruppe NOH ersetzt wird. Mit Hilfe dieser Oxime ist ein Abbau der Aldosen möglich[1]. Beispiel: Die Glukose liefert das Glukosoxim, $CH_2OH[CHOH]_4CH:NOH$, welches beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet und in das Acetylderivat des Nitrils, $CH_2OH[CHOH]_4 \cdot CN$, übergeht. Letzteres spaltet bei Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung Zyanwasserstoff ab und liefert die entsprechende Aldopentose, die d-Arabinose,

$$CH_2OH[CHOH]_3 \cdot CHOH \cdot CN \rightarrow HCN + CH_2OH[CHOH]_3 \cdot CH:O.$$

Darstellung von Glukosoxim. 77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst; hierzu läßt man eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 00 ccm käuflichem absoluten Alkohol anfangs langsam, dann rascher hinzufließen, so daß die Mischung heiß bleibt, aber nicht aufsiedet; man läßt erkalten, saugt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm käuflichem absoluten Alkohol nach, erwärmt das Filtrat im Wasserbade bis fast zum Sieden und trägt 180 g feingepulverten reinen Traubenzucker unter Umrühren ein; der Zucker geht fast augenblicklich in Lösung. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase an einen mäßig (30—40°) warmen Ort gestellt und, sobald e die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird durch Eintragen von Glukosoximkristallen oder Reiben mit dem Glasstabe die Kristallisation angeregt; dieselbe beginnt nach wenigen Stunden und liefert in einigen Tagen 110 g an völlig reinem Glukosoxim (Schmelzpunkt 137,5°). Die abfiltrierte alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten eine zweite Kristallisation von 26 g fast ebenso reiner Substanz. Durch Eindunsten oder Eindampfen der Mutterlauge werden dann noch 20 g an minder reiner Verbindung (Schmelzpunkt 125—130°) gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt 80 % der Theorie auf Glukose.

Darstellung von Penta-acetylglukonsäure-nitril. 25 g vollkommen trockenes Oxim und 25 g frischgeschmolzenes Natriumacetat werden in einem 2 l-Kolben, der ein langes und weites Kühlrohr trägt, mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter andauerndem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintritt der Reaktion angewärmt. Sobald die Masse an einer Stelle aufzuwallen beginnt, wird die Flamme entfernt. Unter überaus stürmischem Aufsieden geht dann in wenigen Augenblicken alles in Lösung, zugleich nimmt die zuerst fast farblose Flüssigkeit schnell eine tiefdunkle Färbung an. Man gießt sofort unter Umrühren in etwa 250 ccm kaltes Wasser, läßt erkalten und stumpft mit Alkali ab, bis die Reaktion nur noch wenig sauer ist (erforderlich ca. 60 g Natronhydrat). Das acetylierte Produkt hat sich als schwarze, pechartig zähe Masse zu Boden gesetzt; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und dann der Bodensatz mit etwa) ccm gewöhnlichem Alkohol unter Erwärmen in Lösung gebracht. Aus dieser tief dunklen, alkoholischen Lösung kristallisieren beim Erkalten 17—20 g der Acetylverbindung, beim teilweisen Verdunsten der Mutterlauge noch weitere 1—3 g derselben. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle wird die Verbindung rein erhalten und schmilzt dann bei 80—81°.

Abspaltung von Blausäure und Acetylgruppen aus dem Penta-acetylglukonsäurenitril. Aus 20 g Silbernitrat erhaltenes Silberoxyd wird in 200 ccm 30 %igem Ammoniak gelöst und dazu eine Lösung von 40 g Pentaacetylglukonsäurenitril in 100 ccm Alkohol gegeben. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Silberzyanid in großen, schimmernden Kristallblättchen. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse im Wasserbade erhitzt und zugleich mit der Pumpe ein starker Luftstrom hindurchgesaugt, bis die Lösung konzentriert und der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann wird vom Zyansilber abgesaugt, das Filtrat zur Abscheidung gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff und zur Entfärbung mit etwas Tierkohle behandelt und wieder filtriert. Nach dem Eindampfen der farblosen Lösung im Vakuum und Anrühren des Rückstandes mit Alkohol werden 12,2 g eines stickstoffhaltigen Derivates der Pentose erhalten, nämlich einer Pentoseacetamidverbindung, die nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$CH_2(OH)[CH(OH)]_3 \cdot CHO + 2HNHCOCH_3 = H_2O + CH_2(OH)[CH(OH)]_3 \cdot CH(NHCOCH_3)_2.$$

[1] A. Wohl, B. 26, 730 (1893).

Reindarstellung der Pentose aus der Pentose-acetamidverbindung. 10 g Substanz werden mit 50 ccm sechsfach normaler Schwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wird 15 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt; in den Äther gehen dabei 95,75 % der theoretisch erwarteten Menge an Essigsäure. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Schwefelsäure durch die berechnete Menge Barythydrat gefällt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung enthält außer Zucker und leicht entfernbarem Ammoniumkarbonat nur Spuren von Acetamid und essigsaurem Ammonium. Zur Austreibung des Ammoniumkarbonats wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit direkter Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, wird das Eindampfen im Vakuum oder auf dem Wasserbade fortgesetzt. War die Lösung vorher durch etwas Tierkohle entfärbt, so wird auch ein fast völlig farbloser Sirup erhalten. Derselbe kristallisiert über Schwefelsäure in 1—2 Tagen. Die Ausbeute an Zucker beträgt 50—60 % der Theorie auf angewandte Acetamidverbindung. Der so gewonnene Zucker ist d-Arabinose und kristallisiert in langen, farblosen, glänzenden Prismen.

Überführung von Aldosen in Ketosen.

Die auf S. 468 angeführten Osazone vermitteln auch den Übergang von Aldosen in Ketosen. Erhitzt man die Osazone mit Salzsäure, so spalten sie wie alle Hydrazone Phenylhydrazin ab. Man erhält aber nicht wieder den ursprünglich angewandten Zucker zurück, sondern, indem die Gruppe

$$C_6H_5 - NH \cdot N = \overset{|}{C} - CH = N - NHC_6H_5$$

in die Gruppe

$$O : \overset{|}{C} - CH : O$$

übergeht, ein Oxydationsprodukt desselben, ein Oson, z. B. aus dem Phenylglukosazon das Glukoson

$$\underset{\text{Glukoson.}}{CH_2OH\,[CH \cdot OH]_3 \cdot CO \cdot CHO.}$$

Die Osone sind in Wasser leicht löslich und entstehen auch aus den Aldosen und Ketosen direkt durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen. Reduziert man sie, so wird nicht die Ketongruppe in die Alkoholgruppe übergeführt und der ursprüngliche Zucker zurückgebildet, sondern es wird die Aldehydgruppe reduziert und man erhält im vorliegenden Fall

$$\underset{\text{Fruktose oder Fruchtzucker.}}{CH_2 \cdot OH\,[CH \cdot OH]_3 \cdot CO \cdot CH_2OH.}$$

So ist Traubenzucker in Fruchtzucker übergeführt worden, und es gelingt auf diese Weise ganz allgemein, eine Aldose in eine Ketose zu verwandeln entsprechend dem Schema:

$$\text{Aldose} \xrightarrow[\text{hydrazin}]{\text{Phenyl-}} \text{Osazon} \xrightarrow[\text{tung}]{\text{Spal-}} \text{Oson} \xrightarrow[\text{tion}]{\text{Reduk-}} \text{Ketose.}$$

Die *Darstellung des Glukosazons* wurde bereits auf S. 469 beschrieben.

Zur **Ueberführung des Glukosazons in das Glukoson** wird folgendermaßen verfahren. Man übergießt sehr fein gepulvertes Glukosazon mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure, wobei es sich dunkelrot färbt und zum kleineren Teil mit der gleichen Farbe in Lösung geht; es verwandelt sich hierbei in sein Hydrochlorid, welches indessen schon durch Wasser wieder zersetzt wird. Erwärmt man nun das Gemisch rasch auf 40°, so erfolgt beim kräftigen Umschütteln klare Lösung. Dieselbe wird nur eine Minute lang auf 40° gehalten und dann bis auf 25° abgekühlt; jetzt beginnt eine reichliche Kristallisation von salzsaurem Phenylhydrazin, die die Spaltung des Osazons anzeigt. Zugleich schlägt die dunkelrote Färbung der Flüssigkeit in dunkelbraun um. In weiteren zehn Minuten ist die Reaktion beendet. Aus der filtrierten Flüssigkeit kann nach Entfernung der Salzsäure das

Glukoson als unlösliche Bleiverbindung abgeschieden werden. Es ist zwar nicht im reinen Zustand isoliert, aber durch verschiedene Reaktionen eingehend charakterisiert worden. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure wird es völlig in Fruchtzucker übergeführt.

---

d-Glukosamin, Chitosamin $CH_2OH(CHOH)_3CHNH_2 \cdot CHO$ bietet deshalb besonderes Interesse, weil es ein Mittelding zwischen Traubenzucker und den α-Aminosäuren ist und mithin eine Brücke zwischen den Kohlenhydraten und Proteïnstoffen bildet. Es ist zuerst aus den Hummerschalen durch Kochen des in denselben vorkommenden Chitins mit Salzsäure von Ledderhose[1]) dargestellt worden. Es entsteht ferner bei der Spaltung von Eiweißkörpern und Muzinen durch Säuren[2]). Die Beziehungen des Glukosamins zum Traubenzucker werden unter anderem durch seine Verwandlung in Phenylglukosazon bewiesen.

Die Synthese des Glukosamins ist von E. Fischer[3]) und H. Leuchs durchgeführt worden: Sie erhielten aus d-Arabinose mit Ammoniak zunächst d-Arabinosimin und aus letzterem mit Zyanwasserstoff d-Glukosaminsäure, $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Diese kann unter Vermittlung des Laktons mit Natriumamalgam zu d-Glukosamin reduziert werden.

Synthese des d-Glukosamins.

a) Synthese der d-Glukosaminsäure. Als Ausgangsmaterial dient das d-Arabinosimin, welches man aus d-Arabinose und Ammoniak nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn und van Leent darstellt[4]).

25 g des so erhaltenen d-Arabinosimins werden mit überschüssiger Blausäure (15 ccm wasserfreier Säure, vgl. S. 420) übergossen und dann 20 ccm Wasser zugegeben. In 10—15 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, die sich langsam von selbst auf etwa 40° erwärmt und gleichzeitig färbt. Wenn sie nach etwa drei Stunden anfängt, dunkelbraun zu werden, gießt man sie langsam in 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,1 g), welche mit Eis gekühlt ist. Nach eintägigem Stehen wird die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck möglichst weit eingedampft, dann der Rückstand in 150 ccm Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, aber noch unzersetztes Chlorammonium enthält. Wird jetzt das in Freiheit gesetzte Ammoniak weggekocht und die Flüssigkeit durch Eis abgekühlt, so scheidet sich die d-Glukosaminsäure ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 10 % des angewandten Imins.

b) Reduktion der d-Glukosaminsäure zu d-Glukosamin. Man suspendiert 3 g der fein gepulverten Säure in 45 ccm absolutem Alkohol und leitet einen starken Strom gasförmiger Salzsäure ohne Kühlung ein. Der größte Teil der Substanz geht dabei in Lösung, aber bald nachher fällt in der Regel ein farbloser, voluminöser Körper aus, der die Flüssigkeit breiartig erfüllt und vielleicht das Hydrochlorid des Esters ist. Beim weiteren Einleiten von Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade verschwindet dieses Produkt wieder, bis schließlich klare Lösung erfolgt. Werden nun Alkohol und Salzsäure unter stark vermindertem Druck verdampft, so hinterbleibt ein schwach gefärbter Syrup. Dieses Produkt ist wahrscheinlich das salzsaure Lakton der d-Glukosaminsäure. Es wird direkt der Reduktion unterworfen. Zu dem Zweck wird der Syrup in 25 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit bis zum Gefrieren $2^1/_2$ %iges Natriumamalgam in kleinen Portionen jedesmal unter starkem Schütteln zugefügt. Durch gleichzeitigen allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Reaktion der Flüssigkeit stets schwach sauer gehalten. Nach dem Verbrauch von 30 g Amalgam ist die Reduktion beendigt. Da eine Trennung des Glukosamins von den Natriumsalzen kaum zu erzielen ist, wird der

---

[1]) Ledderhose, H. 2, 213 (1878/79); 4, 139 (1880).

[2]) Vgl. die Literaturangaben bei Kossel, B. 34, 3241 (1901) und bei Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb. d. physiolog.-chem. Analyse. 8. Aufl. (1909), S. 133.

[3]) E. Fischer und Leuchs, B. 36, 24 (1903).

[4]) Lobry de Bruyn und van Leent, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 140.

Beweis für dessen Anwesenheit indirekt erbracht: einerseits durch die Bildung von Phenyl glukosazon beim Erwärmen der Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, andererseits durch Verwandlung in die von H. Steudel[1]) beschriebene Phenylzyanatverbindung Für die Gewinnung der letzteren wird die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und die de angewandten Glukosaminsäure entsprechende molekulare Menge Phenylzyanat tropfenweise unter starkem Schütteln zugesetzt, während gleichzeitig die Reaktion der Lösung durch allmähliche Zugabe von Natronlauge schwach alkalisch gehalten wird. Dabei fällt ein amorpher Niederschlag aus, der außer dem Phenylzyanat-Glukosamin etwas Diphenylharnstoff enthält Er wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser mit 20%iger Essigsäure (auf 1 g angewandte Säure etwa 15 ccm) übergossen und auf dem Wasserbade abgedampft Der kristallinische Rückstand läßt sich durch Auslaugen mit wenig Alkohol und Aufstreichen auf Ton von schmierigen Bestandteilen befreien und besteht dann zum allergrößten Teil aus dem Anhydrid des Phenylzyanat-Glukosamins. Man kristallisiert es aus heißem Alkohol, dann noch einmal aus wenig warmem Wasser um und trocknet es über Schwefelsäure. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 210—211°.

Diese Bildung des Glukosamins ist das Analogon zu der Entstehung von Zuckern aus den entsprechenden einbasischen Säuren und dürfte ebenso allgemeine Gültigkeit haben. Es dürften sich also auf diese Weise eine größere Zahl von Verbindungen gewinnen lassen, die ähnlich dem Glukosamin konstituiert sind.

[1]) H. Steudel, H. 34, 368 (1902).

Tabellarische Übersicht von Aldehyd- und Keton-Reagenzien

(Die beigefügten Ziffern geben die Seitenzahlen an.)

Reagenz	Anwendung
Acetessigester + Alkali	→ Keton 415.
Aluminiumchlorid	zur Darstellung von Aldehyden 418; von Ketonen 424
Ameisensaurer Kalk (vgl. **Barium- u. Kalziumsalze**)	Trocken erhitzt (zugleich mit fettsaurem Kalk) → Aldehyde 411.
Amidoguanidin $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 439.
Ammoniak	Einwirkung auf Zucker 477.
Amylnitrit	zur Darstellung von Tetraketon 463.
Bariumsalze organischer Säuren	Trocken erhitzt → Ketone 411.
Benzhydrazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 439.
as-Benzyl-phenylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 472.
p-Bromphenylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 473; von Glukuronsäure 473.
Blausäure *Darstellung* 420.	zur Darstellung von Aldehyden 419, 425, 435 (Erkennung); v. Ketonen 425, 435 (Erkennung); v. Zuckern 480.

Reagenz	Anwendung
Borsäure	zur Darstellung von Aldehyden 426.
Brenzkatechin-Kohlensäure-hydrazid $C_6H_4 - O \cdot CONH \cdot NH_2$ (1) $\diagdown OH$ (2)	zur Erkennung von Aldehyden 440.
Chromsäure, chromsaure Salze + Säure	Oxydation von Alkohol → Aldehyd 411; Oxydation von ditertiären Alkoholen → 1,6 Diketonen 460.
Chromylchlorid	zur Darstellung von Aldehyden 417.
Diazobenzolsulfosäure	zur Erkennung von Aldehyd 431.
Diazomethan	+ Aldehyde → Keton 416.
Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$	zur Erkennung von zyklischen Ketonen 442.
Dithio-karbazinsäure-ester $RNH \cdot N \cdot C(SH) : SH$	zur Erkennung von Aldehyden 441.
Eisenchlorid	Erkennung von Aldehyden 430.
Elektrolyse	von aromatischen Säuren → Aldehyde 426; von Acetalsäuren → Aldehyde 448.
Etardsche Reaktion	siehe Chromylchlorid.
Feders Reagenz	Erkennung von Aldehyd 430.
Fehlingsche Lösung *Darstellung* 37.	zur Erkennung von Zucker 468.
Fuchsin-schweflige Säure	Erkennung von Aldehyd 430.
Gärung	von Hexosen 322, 475.
Hypochloritlösung	Einwirkung α-Aminosäuren → Aldehyde 417.
Hydroxylamin $H_2N(OH)$	zur Erkennung und Bestimmung von Aldehyden und Ketonen 444 f.; von α-Diketonen 453; von β-Diketonen 456.
Kalkwasser	zur Darstellung von Zuckern 479.
Kalziumsalze organischer Säuren	Trocken erhitzt → Ketone 411.
Knallquecksilber	zur Darstellung von Aldehyden 422.
Kohlenoxyd	zur Darstellung von Aldehyden nach Gattermann 418.
Magnesiumverbindungen, organische	→ Keten 412; → Aldehyde 427; → Ketoxim 413; α-Diketone 452; → Ketene 467; Einwirkung auf Hexosen 481.
α-Methyl-phenylhydrazin	zur Erkennung von Ketosen 471 f.; von Aldosen 472.
β-Naphtylhydrazin	zur Erkennung von Zuckern 473 f.; von Vanillin 473.
Natrium (vgl. auch **Natriumamalgam)**	zur Darstellung von β-Diketonen 454.
Natriumäthylat	zur Darstellung von β-Diketonen 454.
Natriumalkyl	Erkennung von Ketonen 433.
Natriumamalgam (vgl. auch **Natrium)**	zur Darstellung von Aldehyden 426; von Aminoaldehyden 427; von Aldosen 480.
Natriumamid	zur Darstellung von β-Diketonen 454.

Reagenz	Anwendung
Natriumbisulfit $NaHSO_3$	Erkennung von Aldehyden 432.
Nitrobenzhydrazide $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 439.
Nitrohydroxylaminsäure	zur Erkennung von Aldehyden 430.
Ozon	zur Darstellung von Aldehyden 398, 462.
Phenylhydrazin	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 435.
	zur Erkennung von α-Ketonen 453; zur Bestimmung der Karbonylgruppe (Karbonylzahl) 436; zur Erkennung von β-Diketonen 455; zur Erkennung von Zucker 469f.
Paranitrophenyl-Hydrazin	zur Erkennung und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen 437.
o-Phenylendiamin	zur Erkennung von α-Diketonen 452; von Tetraketon 463.
Rezorzin	Erkennung von Aldehyd 431.
Salpetersäure	zur Darstellung von Glyoxal 447; von Glyzerose 478.
Schwefelkohlenstoff + **Ätzkali**	zur Erkennung der Ketone 441.
Schwefelsäure, verdünnt	zur Darstellung vnn α-Diketonen 450.
Semikarbazid $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 437; von α-Diketonen 454; von β-Diketonen 456.
Silberlösung, ammoniakalische	zur Erkennung von Aldehyden 430; von Zuckern 468.
Thiosemikarbazid $NH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$	zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen 438.
Zinkstaub	Reduktion aliphatischer Säuren → Keton 411.
Zinkoxyd	wie Zinkstaub, s. d.
Zinkalkyle	→ Ketone 412.

(Herausgeber.)

Die Karboxylgruppe

bearbeitet von

Dr. Theodor Posner,

Professor an der Universität Greifswald.

(Mit 3 Abbildungen.)

Die für die organischen Säuren charakteristische Karboxylgruppe $-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$ ist einwertig. Sie besteht aus der zweiwertigen Karbonylgruppe, eren eine Valenz an ein Hydroxyl gebunden ist, während an der zweiten 'alenz in der Regel ein organischer Rest haftet.

Die in der Karboxylgruppe vorliegende Kombination der Hydroxylgruppe iit einem stark elektronegativ beeinflußten Kohlenstoffatom bewirkt, daß das Vasserstoffatom dieser Gruppe außerordentlich leicht beweglich und durch ositive Elemente oder Reste vertretbar geworden ist. Alle karboxylhaltigen 'erbindungen sind in Lösung mehr oder weniger elektrolytisch in H-Ionen und ·COO-Ionen gespaltet und besitzen daher den Charakter von Säuren. [an faßt sie unter der Bezeichnung „Karbonsäuren" oder auch weniger exakt ls organische Säuren zusammen.

Theoretisch hat man die Karboxylgruppe als das Anhydrid eines unbe-ständigen dreiwertigen Alkohols — $C\begin{matrix}\nearrow OH \\ -OH \\ \searrow OH\end{matrix}$ aufzufassen, den man als „Ortho-äure" bezeichnet. Ester bez. Äther solcher in freiem Zustand nicht existenz-ihigen „Orthosäuren" lassen sich darstellen (vgl. S. 529).

Die Karbonsäuren besitzen die Fähigkeit, mit starken Basen Salze zu ilden, die in Lösung nicht hydrolytisch gespaltet sind. Weniger leicht s durch die Metalle wird das ionisierbare Wasserstoffatom durch Alkylreste ibstituiert. Die so entstehenden, den Salzen in gewisser Weise analogen Ver-indungen werden als Ester bezeichnet.

Neben dieser Reihe von Reaktionen, die auf der Vertretbarkeit des 'asserstoffatoms beruht, existiert eine zweite für die Karboxylgruppe iarakteristische Reihe von Reaktionen, die darauf beruhen, daß das Hydroxyl er Karboxylgruppe durch negative Elemente oder Gruppen ersetzt werden ann, so in den Säurechloriden, Säureamiden und ähnlichen Ver-indungen.

Da sich dies Kapitel im wesentlichen nur mit der Karboxylgruppe ı beschäftigen hat, wird man das hier Zusammengefaßte in manchen Fällen ıs anderen Kapiteln dieses Werkes zu vervollständigen haben. So wird für

Aminosäuren das Kapitel „Aminogruppe“, für ungesättigte Säuren das Kapit „Doppelbindung“, für Darstellung von Säuren durch Oxydation das Kapit „Oxydation“ usf. von Wichtigkeit sein.

Über die Einteilung des Gebietes gibt das Inhaltsverzeichnis Auskunft

Eine tabellarische Übersicht der Darstellungsmethoden für Karbonsäure befindet sich am Schlusse der Abhandlung (S. 594).

I. Methoden zur Feststellung der Konstitution einer Karbonsäure.

A. Erkennung der Karboxylgruppe.

Zur Erkennung der Karboxylgruppe können beide vorher genannte Gruppen von Reaktionen dienen.

Naturgemäß bietet der Säurecharakter der Karboxylgruppe ein gan besonders bequemes Mittel zu ihrer Erkennung wie auch zu ihrer quantitative Bestimmung. Dennoch sind die darauf beruhenden Methoden mit Vorsicht z gebrauchen, wie im folgenden näher ausgeführt wird.

1. Salzbildung der Säuren.

In der Regel zeigen die Karbonsäuren, soweit si wasserlöslich sind, einen ausgeprägt sauren Geschmac und reagieren sauer, d. h. sie färben blaues Lackmuspapier rot usw Versetzt man die Lösung mit stärkeren Basen, z. B. mit Kalilauge oder Natron lauge in äquivalenter Menge, so verschwindet die saure Reaktion momenta unter Salzbildung, um einer neutralen und schließlich bei Zusatz überschüssige Base einer alkalischen Reaktion Platz zu machen. Da die Alkalisalze de Karbonsäuren fast stets leicht löslich in Wasser sind, so gibt sich die salz bildende Natur der Karboxylgruppe bei den in Wasser unlösliche Säuren sehr bequem dadurch zu erkennen, daß dieselben in verdünnten Base und Ammoniak leicht löslich sind. Da die Karbonsäuren außerdem stärker sin als die Kohlensäure, so entwickeln sie CO_2 aus den Karbonate und sind unter Aufbrausen auch in verdünnter Sodalösun löslich. Letzter Umstand ist wichtig, weil er im allgemeinen erlaubt, di Karbonsäuren von den Phenolen zu unterscheiden, welche ebenfalls saue reagieren und in verdünnten Laugen löslich sind, ihrer geringen Ionisation wege sich aber nicht in Soda lösen. Dementsprechend werden auch die Säuren in Gegensatz zu den meisten Phenolen aus ihren Alkalisalzen durch Kohlensäur nicht in Freiheit gesetzt.

So bequem nun diese Methode im allgemeinen zur Erkennung de Karboxylgruppe ist, so ist sie doch durchaus nicht völlig sicher. Schon di Unterscheidung von den Phenolen wird dadurch unsicher, daß der Säure charakter der Phenolhydroxylgruppe durch die Nachbarschaft negative Substituenten so verstärkt wird, daß derartige Phenole bezüglich der oben genannten Merkmale den Karbonsäuren völlig gleichen. So zeigen z. B

o-Dibromphenol, oop-Trinitrophenol (Pikrinsäure)[1], p-Dichlor-p-dioxychinon (Chloranilsäure) und Tetraoxychinon ie Sodalöslichkeit der Karbonsäuren. Aber auch bei anderen Körperklassen eigt sich ein derartiger Säurecharakter der Hydroxylgruppe, z. B. bei den Oxylaktonen[2]) vom Typus der Tetronsäure

$$HO \cdot C \begin{matrix} \diagup CH - CO \\ \diagdown CH_2 - O \end{matrix},$$

en Hydroresorzinen[3]), den Isoxazolonen[4]) und bei manchen Oxymethylenverbindungen[5]). Ebenso verhalten sich noch die Harnsäure, die Nitrobarbitursäure und andere Verbindungen, die ebenfalls eine Karbonsäuren sind.

Auch nach der anderen Seite hin ist die Methode nicht nfehlbar. Ebenso wie gewisse Gruppen die Säureeigenschaften verstärken, schwächen andere sie ab und können bewirken, daß trotz der Gegenwart ner Karboxylgruppe der saure Charakter einer Verbindung nicht zum Ausdruck ommt. Eine derartig wirkende Gruppe ist namentlich die Aminogruppe, und zeigt sich denn in manchen aliphatischen Aminosäuren[6]) der Säurearakter der Karboxylgruppe so verdeckt, daß dieselben neutral reagieren. ier kann man allerdings den störenden Einfluß ausschalten, wenn man in die minogruppe einen Acetyl- oder Benzoylrest oder noch bequemer durch Einirkung von Formaldehyd einen Methylenrest einführt[7]).

2. Esterbildung der Säuren.

Ähnlich wie die Salzbildung kann man auch die Esterildung der Karboxylgruppe zu ihrer Erkennung benutzen. a die Ester im allgemeinen sehr beständig (vgl. S. 568) und in Wasser, iuren und Alkalien unlöslich sind, lassen sie sich meist leicht isolieren und in darstellen. Von den genaueren Arbeitsbedingungen ist in einem besonderen apitel ausführlich die Rede, weil die Darstellung von Estern ganz vorwiegend präparativen Zwecken geschieht (s. S. 568). Immerhin kann namentlich die hr bequeme Veresterung durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, durch e die saure Karboxylverbindung in die indifferente Karboxäthylverbindung ergeführt wird, sehr wohl zum qualitativen Nachweis der Karboxylgruppe enen (vgl. auch S. 498).

In den weitaus meisten Fällen wird auch diese Methode eine Unterheidung der echten Karbonsäuren von den Phenolen erlauben, da letztere sich i allgemeinen nach dieser Methode nicht veräthern lassen, doch existieren auch

[1]) Küster, B, 27, 1102 (1894).
[2]) Möller und Strecker, A. 113, 56 (1860); Moscheles und Cornelius, B. 21, 03 (1888); Wislicenus und Beckh, A. 295, 348 (1897); Spiegel, A. 219, 1 (1883); edt, A. 256, 318 (1890); Wolff, A. 288, 1 (1895); A. 291, 226 (1896); 315, 149 (1901); ntzsch, B. 20, 2792 (1887); Anschütz, B. 36, 468 (1903); A. 367, 169 ff, 368, 23 ff. (1909).
[3]) Vorländer, A. 294, 253 (1897); 308, 184 (1899); B. 34, 1633 (1901).
[4]) Claisen u. Zedel, B. 24, 141 (1891).
[5]) Claisen, A. 297, 14 (1897); B. 26, 2729 (1893).
[6]) H. Meyer, M. 21, 913 (1900).
[7]) Schiff, G. 29, II, 285 (1899); A. 310, 25 (1900).

hier Ausnahmen. So lassen sich Hydroresorzine[1]). Phlorogluzin[2] sowie die Naphtole[3]) und Anthrol durch Alkohol und Salzsäure veräthern Weniger sicher noch ist die Unterscheidung bei Verwendung von Schwefelsäure[4].

Unterstützen kann man diese Differenzierungsmethode, indem man versucht, den erhaltenen Ester durch Kochen mit Alkali wieder zu verseifen und die zugrunde liegende Säure zurückzugewinnen (s. S. 507). Die Säureester werden auf diese Weise meist glatt gespalten, während Phenoläther sehr indifferent gegen Alkali sind; doch existieren auch hier Ausnahmen (Pikrinsäureäther, Anthroläther u. a.)[5]).

Andrerseits gibt es auch echte Karbonsäuren, welche sich auf dem angegebenen Wege nicht verestern lassen. Es sind dies einmal gewisse Aminosäuren[6]) und gewisse orthosubstituierte aromatische Säuren bei denen die von V. Meyer[7]) aufgefundene sterische Behinderung eintritt Alles Nähere hierüber wird später (S. 505 u. S. 568 ff.) angeführt werden.

Darstellung von Säureestern. Man leitet in eine gewogene Menge absoluten Alkohols trockenes Chlorwasserstoffgas, bestimmt durch erneute Wägung die aufgenommene Menge und verdünnt mit absolutem Alkohol bis auf 3—5% HCl-Gehalt. *(Man kann auch absoluten Alkohol mit 5—10% konzentrierter Schwefelsäure versetzen. Doch wird dadurch wie schon erwähnt, die Gefahr der Verwechslung mit andern Hydroxylgruppen vermehrt Bei ungesättigten Säuren können bei Anwendung von Salzsäure unliebsame Nebenreaktionen eintreten.)* Die organische Säure wird mit der fünf- bis zehnfachen Menge dieses Alkohols vier Stunden gekocht[8]) (oder auch im Rohr auf 100° erhitzt). Die Hauptmenge des Alkohols wird dann abdestilliert, der Rückstand in überschüssige verdünnte Sodalösung gegossen und eventuell ausgeäthert. Bei wasserlöslichen Estern wird die alkoholische Reaktionsflüssigkeit mit gepulverter Pottasche geschüttelt, die Salze mit Äther gefällt und die filtrierte Flüssigkeit eingedampft[9]). Die Reinigung der Ester geschieht durch Destillation

Zur Darstellung ganz kleiner Mengen von Estern ist Diazomethan sehr empfehlenswert[10]).

3. Amidbildung der Säuren.

Um sich von den Unsicherheiten der vorstehenden Versuche unabhängig zu machen, wird man häufig zu ihrer Ergänzung diejenigen Methoden heranziehen, die auf Ersatz des Hydroxyls in der Karboxylgruppe basieren Bei weitem die bequemste von ihnen ist die Überführung der Karbonsäure in das Säurechlorid und, da letzteres meist schlecht zu isolieren und zu reinigen ist, weiter in das meist gut kristallisierende Säureamid oder in dessen Alkylderivate. Diese Methode ist, namentlich

---

[1]) Vorländer, A. 294, 257 (1897).

[2]) Will, B. 17, 2106 (1884); B. 21, 603 (1888); Herzig und Kaserer, M. 21 875 (1900).

[3]) Liebermann und Hagen, B. 15, 1427 (1882); s. a. Bistrzycki und Herbst B. 35, 3134 (1902).

[4]) Gattermann und Henriques, A. 244, 72 (1888); Davis, Armstrong und Panisset, Soc. 77, 44 (1901).

[5]) Cahours, A. 69, 237 (1848); Salkowsky, A. 174, 259 (1874); Liebermann und Hagen, B. 15. 1427 (1882).

[6]) Posner, B. 38, 2322 (1905). [7]) Literatur siehe S. 505 Anm. 5.

[8]) E. Fischer und Speier, B. 28, 1150, 3252 (1895); Markownikoff, B. 6 1177 (1873).

[9]) E. Fischer, B. 34, 433 (1901); Curtius, J. pr. [2] 37, 150 (1887); H. Meyer M. 22, 112 Anm. (1901).

[10]) v. Pechmann. Näheres siehe: Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung 2. Auflage. (1909.) S. 592.

in Verbindung mit der Überführung des Säureamids in das Nitril, die sicherste Methode zur Erkennung einer Karboxylgruppe.

Aus dem schon erwähnten Grunde verzichtet man für den vorliegenden Zweck fast stets auf die Isolierung des Säurechlorids. Zur Überführung der Karboxylgruppe in die Säurechloridgruppe stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die später ausführlich besprochen werden (S. 577).

Darstellung von Säurechloriden und Säureamiden. Für den vorliegenden Zweck arbeitet man fast ausschließlich so, daß man die völlig trockene Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol. PCl_5 für jede Karboxylgruppe) mischt. Die Reaktion geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und muß sogar häufig durch Kühlen oder durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel (Benzol, Chloroform oder Petroläther) gemäßigt werden. Läßt sich die Säure nicht gut in völlig trockenem Zustande erhalten, so wendet man das Natriumsalz an. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion beendet ist, wird das als Nebenprodukt entstandene Phosphoroxychlorid, dessen Siedepunkt bei 110° liegt, bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdestilliert oder bei 110—120° durch einen trockenen Kohlensäurestrom abgeblasen. Der Rückstand oder bei sehr empfindlichen Säuren nötigenfalls auch das ursprüngliche Reaktionsgemisch wird durch Eintropfen in konzentriertes wäßriges oder seltener ätherisches Ammoniak direkt in das Säureamid übergeführt, das sich meist kristallinisch abscheidet (vgl. S. 579).

Noch bequemer als das Säureamid isoliert sich oft das Anilid und andere substituierte Amide, die man erhält, wenn man das Säurechlorid in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Anilin, Toluidin usw. umsetzt (vgl. S. 580). Hier fällt natürlich die gleich noch zu erwähnende Überführbarkeit in das Nitril fort.

Ebenso wie die Karbonsäuren reagieren auch hier die stark sauren Phenole. So liefert die Pikrinsäure in gleicher Weise Pikrylchlorid und Pikramid. Will man den Nachweis der Karboxylgruppe daher mit völliger Sicherheit führen, so wird man das erhaltene Säureamid noch durch Destillation mit Phosphorpentoxyd in das Säurenitril überführen (s. S. 582). Daß auch alkoholische Hydroxylgruppen und die Karbonylgruppe der Aldehyde und Ketone mit Phosphorpentachlorid reagieren, gibt hier weniger leicht zu Fehlschlüssen Anlaß, da man ja den eingangs erwähnten Nachweis des Säurecharakters stets zuerst ausgeführt haben wird. Da man aber das isolierte Säureamid oder Nitril gewöhnlich durch eine Stickstoffbestimmung als solches identifizieren muß und so gleichzeitig mit der Erkennung auch die quantitative Bestimmung der Karboxylgruppe ausführt (S. 499), so muß in dieser Beziehung natürlich sorgfältig die Möglichkeit der erwähnten Nebenreaktionen erwogen werden (vgl. S. 578).

Die Mitwirkung der Keto- und Aldehydogruppen kann man ausschalten, wenn man an Stelle des Phosphorpentachlorids Thionylchlorid ($SOCl_2$) verwendet, das übrigens auch sonst viele Bequemlichkeiten darbietet und eine umfassendere Verwendung verdiente. Mit Ausnahme der α-Ketosäuren ist es ziemlich für alle Fälle brauchbar (s. S. 578).

Einwirkung von Thionylchlorid auf Säuren. Man behandelt im allgemeinen 1 Gewichtsteil der Säure mit 5—10 Gewichtsteilen Thionylchlorid, das man zum Sieden bringt. Vermöge des niedrigen Siedepunktes (78°) des Thionylchlorids kann man nach beendeter Reaktion den Überschuß des letzteren mit oder ohne Anwendung von Vakuum

bequem abdestillieren oder durch Zusatz von Ameisensäure[1]) unter Bildung gasförmige Produkte zerstören, während feste oder flüssige Nebenprodukte auch bei der Reaktion nich entstehen, nur muß man Augen und Atmungsorgane sorgfältig vor den sehr aggressive Dämpfen des Thionylchlorids schützen.

In manchen Fällen, z. B. wenn der bei vorstehenden Methoden auftretend Salmiak unbequem wird, kann man die Säureester durch Stehenlassen un Schütteln mit starkem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnliche Temperatur in die Säureamide umwandeln, doch hat auch diese Reaktion ihr Ausnahmen (s. S. 580).

4. Kohlensäureabspaltung aus Säuren.

Karbonsäuren, in denen das neben der Karboxylgruppe stehende Kohlen stoffatom negativ substituiert ist, z. B. β-Ketosäuren, β-Dikarbon säuren (Malonsäuren), Phenylessigsäuren, Zimtsäuren Propiolsäuren, viele o-substituierte Benzoesäuren u. a. spalte beim Erhitzen für sich oder mit indifferenten Lösungsmitteln oder schwe flüchtigen Mineralsäuren mit wechselnder Leichtigkeit CO_2 ab. Der Eintrit dieser Reaktion kann natürlich als Beweis für das Vorhandensein einer Karboxyl gruppe gelten. (Näheres hierüber s. S. 504 und 588.)

5. Kryoskopisches Verhalten der Säuren.

Auch das kryoskopische Verhalten läßt sich zur Erkennung de Karbonsäuren heranziehen, doch dürfte die Ausführung der nötigen Bestimmungs reihen für die Praxis meist zu zeitraubend sein. Die Karbonsäuren zeigen i indifferenten Lösungsmitteln wie Naphtalin und Benzol starke Assoziation un erscheinen bei genügender Konzentration allgemein bimolekular, während di Hydroresorzine und Oxylaktone (vgl. S. 491) in solchen Lösungsmitteln in einfachen Molekülen existieren[2]). Weniger bequem ist die Unterscheidung gegenüber den Phenolen. Von den letzteren zeigen die in m- oder p-Stellung negativ substituierten gleichfalls Assoziation, jedoch bietet hier der Verlauf de Kurven einen Anhalt. Während die Kurven bei den Phenolen geradlinig an steigen, nähern sich die Werte bei den Karbonsäuren[3]) asymptotisch einen Grenzwert, der annähernd das Doppelte des Anfangswertes beträgt.

B. Quantitative Bestimmung der Karboxylgruppe.

1. Titration.

Die bequemste und häufigst gebrauchte Methode zur quantitativen Be stimmung der Karboxylgruppe ist die Titration. Da diese Methode auf de Ionisation der Karbonsäuren begründet ist, so haftet ihr die gleiche Unsicherhei an wie der analogen qualitativen Erkennungsreaktion (S. 490).

Aliphatische Aminosäuren lassen sich daher nicht titrieren[4]), wenn man nicht vorher die Aminogruppe durch Einführung eines Säurereste oder eines Methylenrestes[5]) unschädlich gemacht hat.

---

[1]) Meyer u. Turnau, M. 28, 160 (1907). [2]) Vorländer, A. 294, 257 (1897).

[3]) (und Oximen) Auwers, Z. f. physikal. Ch. 18, 595 (1895); 21, 337 (1896); 30 300 (1899); 42, 513 (1903).

[4]) H. Meyer, M. 21, 913 (1900).

[5]) Schiff, G. 29, II, 285 (1899); A. 310, 25 (1900).

Andrerseits gibt es eine Anzahl von organischen Verbindungen, die, ohne Karbonsäuren zu sein, doch so stark ionisiert sind, daß sie sich wie Säuren titrieren lassen. Es sind dies hauptsächlich die folgenden: negativ substituierte Phenole, wie Pikrinsäure[1]), Oxylaktone vom Typus der Tetrinsäure[2]) und Tetronsäure[3]), Hydroresorzine[4]), gewisse Pyrazolone[5]) und Isoxazolone[6]), Saccharin[7]), die Enolformen mancher Ketosäureester[8]), Oxymethylenacetessigester[9]) und schließlich gewisse substituierte Aldehyde und Ketone[10]), wie Salizylaldehyd, Monochloraceton und andere.

Abgesehen von diesen Einschränkungen kann man die Basizität einer Säure durch Titration bestimmen. Gewöhnlich titriert man mit $^1/_{10}$ normalen Maßflüssigkeiten, und zwar mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge oder mit Barytwasser. Als Indikator benutzt man zweckmäßig Phenolphtaleïn und titriert die saure Lösung bis zur alkalischen Reaktion, weil der Farbumschlag von farblos in rot empfindlicher ist als das Verschwinden der roten Färbung. Um scharfe Resultate zu erhalten, muß man darauf achten, daß alle verwendeten Flüssigkeiten kohlensäurefrei sind, da Kohlensäure auf Phenolphtaleïn schon als Säure wirkt. Das gegen CO_2 unempfindliche Methylorange läßt sich nur zur Titration stärkerer organischer Säuren verwenden und ist auch sonst nicht empfehlenswert. Bei Titrationen mit Methylorange[11]) läßt sich die scharfe Erkennung des Neutralisationspunktes wesentlich erleichtern, wenn man etwas indigschwefligsaures Natrium zusetzt. Zuweilen wird als Maßflüssigkeit auch Ammoniak gebraucht[12]); doch ist dessen Verwendung nicht sehr zweckmäßig, weil hier Phenolphtaleïn als Indikator versagt. Man benutzt in diesem Fall Lackmus, das aber weniger gut sichtbare Umschläge liefert als Phenolphtaleïn und übrigens dessen Empfindlichkeit gegen Kohlensäure teilt.

Für dunkel gefärbte Flüssigkeiten wird Alkaliblau als Indikator empfohlen[13]); doch sind nur bestimmte Sorten dieses Farbstoffs brauchbar, so die Marke: II OLA der Höchster Farbwerke.

Zuweilen, z. B. bei hochmolekularen Fettsäuren, muß man in alkoholischer Lösung titrieren[14]).

Zur Berechnung der Basizität einer x-basischen Säure muß man natürlich das Molekulargewicht (M) der Säure kennen. Die Basizität berechnet sich, wenn man für s g Substanz a ccm $^1/_{10}$ normaler Alkalilauge zur Neutralisation gebracht hat, nach der Formel

$$x = \frac{a \cdot M}{10000 \cdot s}.$$

---

[1]) Küster, B. 27, 1102 (1894). [2]) Knorr, A. 293, 70 (1896).
[3]) Wolff, A. 291, 226 (1896). [4]) Schilling u. Vorländer, A. 308, 184 (1899).
[5]) Knorr, A. 238, 152 (1887). [6]) Claisen und Zedel, B. 24, 141 (1891).
[7]) H. Meyer, M. 21, 945 (1900); Glücksmann, Pharm. Post. 34, 234; C. 1901, II 58.
[8]) Knorr, A. 293, 73 (1896). [9]) Claisen, A. 297, 14 (1897).
[10]) Astruc und Murco, C. r. 131, 943 (1900); C. 1901, I, 137.
[11]) Luther, Ch. Ztg. 31, 1172 (1907); Küster, Z. a. Ch. 13, 134 (1897).
[12]) Haitinger und Lieben, M. 6, 292 (1885); Kehrer und Hofacker, A. 294, 171 (1897).
[13]) Freundlich, Öst. Chem. Ztg. 4, 441; C. 1901, II, 1094.
[14]) S. z. B. Holde und Schwarz, B. 40, 88 (1907); Kanitz, B. 36, 400 (1903); Euler, B. 40, 4763 (1907) usw.

Für die Titration kommt diejenige Alkalimenge in Rechnung, auf deren Zusatz in kalter Lösung nach dem Umrühren eben bleibender Farbumschlag erfolgt ist, ohne Rücksicht darauf, ob die Färbung bei längerem Stehen wieder verschwindet. Letzteres Phänomen (langsame oder zeitliche Neutralisation) tritt bei sogenannten Pseudosäuren (z. B. bei Imiden, Laktonen[1]) usw. auf. Bei echten Säuren erfolgt die Neutralisation[2]) stets momentan.

2. Gewichtsanalyse von Metallsalzen.

Die Bestimmung der Basizität einer Säure durch Analyse irgendwelcher Metallsalze ist zunächst wieder mit derselben Unsicherheit behaftet wie alle Methoden, die auf der Ionisation der Säuren beruhen; denn diejenigen Verbindungen, die sonst ausgeprägten Säurecharakter zeigen, wie gewisse Phenole u. a. (S. 495), sind auch zur Metallsalzbildung ebenso befähigt wie die echten Karbonsäuren. Die Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, erstreckt sich sogar noch viel weiter und ist sehr vielen Körpergruppen eigen. Dazu kommt als weitere Unsicherheit das häufige Auftreten saurer und basischer Salze, in denen die Metallmenge nicht mit der Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome korrespondiert. Die Analyse selbst wird häufig durch den Gehalt der Salze an Kristallwasser noch kompliziert. Außerdem lassen sich durchaus nicht von allen Säuren neutrale Salze in reinem Zustande isolieren. Die Analyse der Metallsalze ist also für den vorliegenden Zweck nur in beschränktem Maße verwendbar, und bei der Benutzung ihrer Resultate ist Vorsicht geboten.

Am besten geeignet zur Aufklärung der Basizität sind die **Silbersalze**, weil diese fast immer normal zusammengesetzt und meist wasserfrei sind. Ausnahmen gibt es aber auch hier, und zwar sowohl bezüglich des Kristallwassergehaltes[3]) als auch bezüglich des Vorkommens saurer Salze[4]).

Die **Darstellung der Silbersalze** geschieht meist durch doppelte Umsetzung (Fällung) der Alkalisalze mit Silbernitrat (oder Silbersulfat) in wäßriger, ammoniakalischer oder alkoholischer Lösung, seltener durch direkte Auflösung von Silberoxyd in der Säure. Die Silbersalze sind häufig lichtempfindlich und müssen dann in Exsikkatoren aus braunem Glase getrocknet werden. Auch hygroskopische und explosive Silbersalze sind beobachtet worden.

Zur Analyse werden die Salze, nachdem eventuell das Kristallwasser bestimmt ist, gewöhnlich einfach im Tiegel verbrannt und geglüht, wobei metallisches Silber zurückbleibt, das durch vorsichtiges Lösen in Salpetersäure, Abrauchen und Glühen gereinigt wird. Bei schwefelhaltigen Salzen muß man sehr lange glühen[5]) oder das Silber titrimetrisch bestimmen[6]). Explosive Silbersalze[7]) werden durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Bei halogenhaltigen Salzen wird der halogenhaltige Veraschungsrückstand durch Versetzen mit konzentrierter Alkalilauge und Formaldehyd (bei Bromsilber unter Erwärmen, bei Jodsilber durch wiederholtes Aufkochen unter mehrfachem Zusetzen von Formaldehyd) in schwammiges Silber übergeführt, das ausgewaschen und gewogen wird[8]). Stets anwendbar ist Eindampfen der Substanz mit Königswasser und Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.

---

[1]) Fulda, M. 20, 702 (1899).

[2]) Über das Verhalten der Laktone gegen Ammoniak siehe H. Meyer, M. 20, 717 (1899); M. 21, 965 (1900).

[3]) Homolka, B. 19, 1083 (1886); Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. Ch. 3, 433 (1879); Eckhardt, B. 22, 276 (1889).

[4]) Thate, J. pr. [2] 29, 157 (1884); Schmidt, Ar. 224, 521 (1886); Jeanrenaud, B. 22, 1281 (1889); Kohlstock, B. 18, 1849 (1885); Feist, B. 23, 3733 (1890).

[5]) Salkowski, B. 26, 2497 (1893). [6]) Neuberg u. Neimann, B. 35, 2050 (1902).

[7]) Sedgwick und Collie, Soc. 67, 407 (1895); Bernthsen und Bender, B. 16, 1809 (1883). [8]) Vanino, B. 31, 1763 (1898).

Kupfersalze scheinen besonders bei Säuren brauchbar zu sein, welche basischen Stickstoff enthalten, so bei Aminosäuren und bei Pyridin- und Chinolinkarbonsäuren. Die Kupfersalze sind sehr häufig kristallwasserhaltig. Auch saure [1]) Kupfersalze sind bekannt. Ebenso kennt man wohl charakterisierte Kupfersalze anderer Körperklassen (z. B. bei den Diketonen).

Darstellung von Kupfersalzen der Säuren. Dargestellt werden die Kupfersalze durch Fällung (doppelte Umsetzung mit Kupferacetat oder Kupfersulfat, ev. in ammoniakalischer Lösung)[2]) oder durch Lösen von frischgefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Kupferkarbonat, -hydroxyd oder -oxyd[3]) in der wäßrigen Säure ev. unter Kochen.

Zur Analyse werden die Salze meist einfach im Tiegel verbrannt und der Rückstand durch wiederholtes Glühen mit Ammoniumnitrat oder Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen in Oxyd CuO übergeführt. Es gibt jedoch flüchtige[4]) Kupfersalze, die sich auf diese Weise nicht analysieren lassen. Solche Salze werden erst im Rose-Tiegel im Schwefelwasserstoffstrom gelinde erhitzt, bis die organische Verbindung vertrieben ist und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Bei löslichen Kupfersalzen kann das Kupfer natürlich auch in Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, abfiltriert und dann im Wasserstoffstrom geglüht werden. In den beiden letzten Fällen ist die Bestimmungsform Kupfersulfür Cu_2S[5]). In selteneren Fällen sind auch andere Methoden[6]), z. B. elektrolytische Fällung des Metalles, benutzt worden.

In ähnlicher Weise wie die Kupfersalze lassen sich Nickelsalze benutzen. Die Bestimmung geschieht durch Verglühen zu Nickeloxydul NiO oder durch Reduktion zu Metall im Wasserstoffstrom.

Auch Zinksalze sind namentlich für aliphatische Säuren häufig benutzt und analog dargestellt worden. Zur Analyse wird am besten mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht (keinen Platintiegel verwenden!) und vorsichtig bis zum Glühen weiter erhitzt [7]). Die Bestimmungsform ist Zinkoxyd ZnO.

Blei-, Magnesium-, Kalzium- und Bariumsalze werden durch Fällung mit Hilfe eines löslichen Salzes oder durch Lösen der Karbonate (beim Blei auch des Oxyds) in der wäßrigen Säure gewonnen. Magnesium (und zuweilen Kalzium) wird durch einfaches Verglühen als Oxyd MgO, die übrigen Metalle durch Verglühen und wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Sulfate bestimmt.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind fast stets leicht löslich in Wasser. Sie werden daher entweder durch exaktes Neutralisieren der Säure, oder, wenn diese unlöslich in Wasser ist, durch Schütteln überschüssiger Säure mit Alkalikarbonatlösung oder Ammoniak und Eindampfen der filtrierten Lösung bis zur Kristallisation dargestellt. Das Ammoniak wird durch Destillation mit Kalilauge, Auffangen in überschüssiger, titrierter Säure und Rücktitration mit Hilfe von Methylorange bestimmt. Die fixen Alkalien werden nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfate geglüht und gewogen.

---

[1]) Boeseken, Rec. 12, 253 (1893); Pinner, B. 33, 1227 (1900) u. a. m.
[2]) Eichengrün und Einhorn, A. 262, 155 (1891).
[3]) Liebermann und Kühling, B. 24, 410 (1891).
[4]) Walker, B. 22, 3246 (1889); Claisen, A. 277, 170 (1893); Combes, C. r. 105, 870 (1887); Kinzel, Pharm. Centralh. 43, 37 (1902).
[5]) Über die Genauigkeit dieser Methode s. Uhl, B. 23, 2153 (1890).
[6]) Vaillant, Bl. [3] 15, 518 (1896); Wedel, A. 219, 100 (1883); La Coste und Michaelis, A. 201, 210 (1880).
[7]) v. Ritter, Z. analyt. Ch. 35, 311 (1896).

Faktorentafel.

Gewogen	Gesucht	Faktor	Logarithmus	Gewogen	Gesucht	Faktor	Logarithmus
AgCl	Ag	0,7528	8767	MgO	Mg	0,6036	7807
$BaSO_4$	Ba	0,5885	7698	$MgSO_4$	Mg	0,2023	3060
CaO	Ca	0,7143	8539	Na_2SO_4	Na_2	0,3243	5109
$CaSO_4$	Ca	0,2940	4683	NiO	Ni	0,7858	8953
CuO	Cu	0,7990	9025	$PbSO_4$	Pb	0,6829	8344
Cu_2S	Cu	0,7987	9024	ZnO	Zn	0,8034	9049
K_2SO_4	K_2	0,4491	6523				

3. Bestimmung der Leitfähigkeit.

Die genaueren Angaben über die Ausführung von Leitfähigkeitsbestimmungen finden sich in dem entsprechenden Kapitel dieses Buches (Bd. I, S. 333) Hier möge nur gesagt werden, inwieweit diese Methode zur Ermittelung der Basizität von Säuren dienen kann (vgl. Bd. I, S. 343). Da die Methode die Ionisation der Säuren oder ihrer Salze mißt, so ist sie mit den schon mehrfach erwähnten Unsicherheiten (s. S. 490) behaftet, d. h. sie erlaubt vor allen Dingen nicht, stark saure Phenolhydroxyle von Karboxylgruppen zu unterscheiden. Im übrigen bietet die Messung der Leitfähigkeit von Natriumsalzen ein vorzügliches Mittel zur Bestimmung der Basizität der betreffenden Säure.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so kann die Leitfähigkeitsbestimmung der Natriumsalze ziemlich allgemein angewendet werden [1]). Vorbedingung ist nur, daß die Säure stark genug ist, um ein neutral reagierendes, nicht erheblich hydrolytisch spaltbares Salz zu liefern; diese Vorbedingung ist erfüllt, wenn die Säure mit Barytwasser und Phenolphtaleïn einen scharfen Farbenumschlag gibt.

Ermittelung der Leitfähigkeit. Man neutralisiert eine beliebige Menge der zu prüfenden Säure mit $^1/_{32}$ n-Natronlauge und mißt bei 25° die Leitfähigkeit der Lösung unmittelbar und nach dem Verdünnen auf das 32fache. Der Unterschied, dividiert durch 10, ergibt die Basizität der Säure (vgl. Band I S. 343).

Über die Leitfähigkeit der freien Säuren wird noch an anderer Stelle (S. 500) gesprochen werden.

4. Bestimmung durch Esterifikation.

Es ist bereits oben (S. 491 ff.) gezeigt worden, wie und mit welchen Beschränkungen man die Esterifikation zur Erkennung der Karboxylgruppe benutzen kann. Bestimmt man durch Untersuchung des entstandenen Esters die Anzahl der eingetretenen Alkylgruppen, so hat man damit, natürlich wieder unter den erwähnten Einschränkungen, die Anzahl der Karboxylgruppen bestimmt.

Da sich gewisse orthosubstituierte Säuren nach der angegebenen Methode nicht verestern lassen (vgl. S. 492), so kann man in solchen Fällen auch die Säure in ihr Chlorid überführen (s. S. 492) und dieses mit dem betreffenden Alkohol umsetzen (s. S. 572). Letztere Reaktion erfolgt meist schon bei gewöhnlicher

[1]) Ostwald, Z. physik. Ch. 1, 74 (1887); 2, 564 (1888) (Beschreibung der Methode und der Apparate); 2, 901 (1888); Walden, ibid. 1, 529 (1887); 2, 49 (1888); s. a. Thiel und Roemer, ibid. 63, 711 (1908).

Temperatur, andernfalls durch kurzes Erhitzen. Einige wenige Säurechloride[1]) versagen indessen auch hier. Die präparativ so vorzügliche Veresterungsmethode mit Dimethylsulfat[2]) ist hier nicht zu empfehlen, weil sie auch phenolische und alkoholische Hydroxyle sowie Aminogruppen alkyliert.

Die Anzahl der eingetretenen Alkylgruppen bestimmt man entweder durch Elementaranalyse oder nach der Zeiselschen Methode[3]) der Methoxyl- oder Äthoxylbestimmung. Letztere Methode, die in dem Abschnitt „Methoxylgruppe“ ausführlich behandelt wird, ist für die Zwecke der gewöhnlichen Basizitätsbestimmung zu umständlich, erstere nicht immer sicher genug, weil bei hochmolekularen Säuren der Eintritt eines Methyls oder Äthyls die prozentuale Zusammensetzung zu wenig beeinflußt. In der Praxis bevorzugt man daher fast stets die folgende Methode.

5. Bestimmung durch Überführung in das Amid.

Wenn man eine Karbonsäure nach den bereits erwähnten (S. 492 ff.) und später (S. 579) ausführlich zu besprechenden Methoden über das Säurechlorid in das Amid oder Anilid umwandelt, so kann man fast immer durch eine einfache Stickstoffbestimmung die Anzahl der eingetretenen Aminogruppen und damit die Basizität der Säure feststellen. Auch hier ist natürlich an die Möglichkeit einer Verwechslung mit phenolischem Hydroxyl zu denken, und man kann daher, um ganz sicher zu gehen, eventuell das Säureamid noch in das Nitril umwandeln (s. S. 582) und in diesem durch Stickstoffbestimmung ebenfalls die Anzahl der Nitrilgruppen feststellen (vgl. S. 493).

6. Indirekte Methoden.

In solchen Fällen, wo die bisher erwähnten Methoden aus irgendeinem Grunde versagen, namentlich wenn eine Säure zu stark gefärbt ist, um sich titrieren zu lassen, können einige indirekte Methoden zur quantitativen Karboxylbestimmung benutzt werden.

Diese beruhen fast alle darauf, daß die Karbonsäure irgendeine schwächere gasförmige Säure aus ihren Salzen austreibt und das frei gewordene Gas bestimmt wird. Sehr viel benutzt werden diese Methoden in der Praxis nicht. Die Sicherheit dieser Methoden ist etwa die gleiche wie bei der Titration, d. h. im allgemeinen erlauben sie die Unterscheidung echter Karbonsäuren von Phenolen, doch wirken auch hier manche substituierte Phenole[4]) wie echte Säuren.

a) Quantitative Bestimmung der durch Säuren aus Karbonaten ausgetriebenen Kohlensäure. Die beste Ausführungsform ist die, daß man in einem geeigneten Apparat[5]) feinverteiltes Bariumkarbonat mit Wasser und einer gewogenen Menge der Karbonsäure kocht und die entbundene Kohlensäure mit Hilfe eines gereinigten Luftstromes erst durch mehrere Chlorkalziumröhren und dann in einen Absorptionsapparat leitet.

---

[1]) Symm. Trichlorbenzoylchlorid und 2,3,4,6-Tetrabrombenzoylchlorid. Sudborough, C. 65, 1030 (1894); 67, 597 (1895); B. 27, 3155 Anm. (1894).

[2]) Ullmann u. Wenner, B. 33, 2476 (1900); Graebe u. Aders, A. 318, 365 (1901).

[3]) Zeisel, M. 6, 989 (1885); 7, 406 (1886). [4]) Fuchs, M. 11, 363 (1890).

[5]) Goldschmiedt und v. Hemmelmayr, M. 14, 210 (1893); Vohl, B. 10, 1807 (1877); Jehn, B. 10, 2108 (1877).

b) Weniger bequem ist es, die gewogene Menge der Karbonsäure au schwefelwasserstoffgesättigte Kalium- oder Natriumsulfhydratlösung einwirken zu lassen und die gebildete Schwefelwasserstoffmenge nach Art der Victor Meyer-schen Dampfdichtebestimmung volumetrisch[1]) oder durch Absorption in Kalilauge Neutralisation mit Essigsäure und Titration jodometrisch[2]) zu bestimmen. Da die Methode[3]) in der Praxis nur wenig gebraucht wird, mag diese kurze An-deutung genügen.

c) Eine andere in der Praxis wenig gebräuchliche Methode[4]) be-ruht darauf, daß selbst ganz schwache organische Säuren aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod ausscheiden, und zwar nach der Gleichung

$$5KJ + KJO_3 + 6X \cdot COOH = 6X \cdot COOK + 3H_2O + 6J.$$

Das abgeschiedene Jod liefert mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung Sauer-stoff nach der Gleichung

$$J_2 + 2KOH + H_2O_2 = 2KJ + 2H_2O + O_2.$$

Die Menge des Sauerstoffs wird volumetrisch[5]) bestimmt oder das Jod direk titriert[6]). Sehr genaue Resultate liefert die Methode nicht, weil bei schwacher organischen Säuren die Jodabscheidung noch nach zwölf Stunden durchaus nicht immer beendet ist; jedoch genügt die Genauigkeit für die Zwecke der Basizitäts-bestimmung.

d) Nach einer weiteren recht gut brauchbaren Methode[7]) wird eine gewogene Menge der Karbonsäure in 93%igem Alkohol mit überschüssigem Kaliumhydroxyd abgesättigt, der Alkaliüberschuß mit Kohlensäure gefällt und die filtrierte Lösung eingedampft. Das zurückbleibende Kaliumsalz der Karbon-säure liefert beim Kochen mit 10%iger Salmiaklösung die äquivalente Menge Ammoniak, die im Destillat titrimetrisch festgestellt wird. Die Methode fordert die Anbringung mehrerer Korrekturen und gibt anscheinend nur für schwache Fettsäuren gute Resultate.

C. Bestimmung der Stärke organischer Säuren.

1. Die bequemste und genaueste Methode zur Bestim-mung der Affinität (Stärke) einer Säure ist die elektrische Man mißt (am besten bei 25°) in einer Reihe von Verdünnungen das Leitver-mögen der betreffenden Säure (1. Bd. 333). Die Messung ergibt das „spezifische Leitvermögen“, dessen Wert meist sehr klein und von der Verdünnung stark abhängig ist. Handlichere Werte erhält man, wenn man den Wert auf eine

[1]) Die Hälfte des gefundenen H_2S-Volumens gibt das Volumen des durch Metal ersetzbaren Karboxylwasserstoffs. 1 ccm Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm 0,0000896 g Vgl. Tabelle in der Arbeit von Baumann, Z. angew. Ch. 1891, 210.

[2]) Das Gewicht des verbrauchten Jods, dividiert durch 253, gibt das Gewicht des durch Metall ersetzbaren Karboxylwasserstoffs.

[3]) Fuchs, M. 9, 1132, 1143 (1888); 11, 363 (1890); H. Meyer und Krczmar M. 19, 715 (1898).

[4]) Kux, Z. anal. Ch. 32, 129 (1893); Baumann, Z. angewandt. Ch. 1891, 203.

[5]) Das Sauerstoffvolumen ist gleich dem Volumen des durch Metall vertretbaren Karboxylwasserstoffs. Berechnung s. Fußnote 1.

[6]) Gröger, Z. angewandt. Ch. 1890, 353, 385.

[7]) Mc. Ilhiney, Am. Soc. 16, 408, Ref. C. 1894, II, 302.

Konzentration von einem Grammolekül im Kubikzentimeter umrechnet, indem man ihn mit 1000 v multipliziert, wobei v die Anzahl Liter angibt, in denen ein Grammolekül Säure gelöst ist. Den so erhaltenen Wert Λ nennt man das „molekulare Leitvermögen". Die Werte Λ nehmen mit steigender Verdünnung zu und nähern sich schließlich einem Grenzwert, der indessen einer direkten Bestimmung in den seltensten Fällen zugänglich ist. Dieser Grenzwert, das molekulare Leitvermögen bei unendlich großer Verdünnung ($\Lambda\infty$), läßt sich indirekt bestimmen. (Sein Temperaturkoeffizient beträgt 1,5 % pro Grad.)[1] (Näheres s. 1. Bd. 340.) Das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$ gibt den „Dissoziationsgrad" der Säure bei der untersuchten Verdünnung an. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, daß

$$\frac{\Lambda^2}{\Lambda\infty(\Lambda\infty - \Lambda)v} = \text{Konst}$$

ist. Die Konstante K (die „Dissoziationskonstante") ist ein direktes Maß für die Affinität oder Stärke der Säure. Für die organischen Säuren, ausgenommen die allerstärksten (Trichloressigsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure und einige Sulfosäuren) läßt sich K auf dem angegebenen Wege schnell und sicher finden. Obige Formel gilt auch für die zweibasischen Säuren solange $\frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$ unter 0,5 bleibt, d. h. solange weniger als die Hälfte der Säure dissoziiert ist. Bis dahin dissoziiert die Säure fast ausschließlich nach dem Schema

$$H_2Ac = HAc' + H',$$

also wie eine einbasische Säure, so daß obige Gleichung ohne weiteres anzuwenden ist (v ist auch hier die Anzahl Liter, in denen ein Grammolekül Säure gelöst ist).

Die Dissoziationskonstanten[2] sind für zahlreiche organische Säuren bestimmt worden und stehen in engem Zusammenhang mit der Konstitution der Säuren. (Näheres siehe 1. Bd. 341.)

2. Die relative Affinitätsgröße der Säuren läßt sich auch noch durch Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Säuren invertierten Menge von Rohrzucker[3], sowie kolorimetrisch mit Hilfe des als Indikator wirkenden m-Oxyanthrachinons[4]) ermitteln, doch stimmen die nach letzterer Methode erhaltenen Resultate nicht mit denen der Leitfähigkeitsmessungen überein.

D. Konstitutionsbestimmung organischer Säuren.

Obwohl man bei komplizierteren Säuren ebenso wie bei allen anderen Verbindungen die Konstitution gewöhnlich nur aus der synthetischen Bildungsweise mit Sicherheit ableiten kann, existieren doch auch einzelne andere Methoden, die in gewissen Fällen Aufschluß über die Struktur von Karbonsäuren geben können.

---

[1]) Lundén, Journ. de Chim. physique 5, 145; Ref. C. 1907, I, 1801.

[2]) Ostwald, Ph. Ch. 3, 170, 241 (1889); Bethmann, Ph. Ch. 5, 385 (1890); vgl. Walden, Ph. Ch. 8, 433 (1891).

[3]) Ostwald, J. pr. [2] 29, 385 (1884).

[4]) Lellmann und Schliemann, A. 270, 204 u. 208 (1892).

1. Zunächst kann man bei einbasischen aliphatischen Säuren durch Bestimmung der Esterifizierungsgeschwindigkeit[1]) feststellen, ob das mit der Karboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch zwei Wasserstoffatome (primäre Säuren), ein Wasserstoffatom (sekundäre Säuren) oder gar keines (tertiäre Säuren) mehr besitzt. Um für die verschiedenen Säuren vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man stets denselben Alkohol zu Veresterung anwenden, und zwar nimmt man Isobutylalkohol. (Über den Einfluß der Konstitution auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren s. S. 505.)

Man bestimmt die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. diejenige Säuremenge (in Prozenten der gesamten angewendeten Menge), welche bei der Einwirkung von molekularen Mengen Säure und Alkohol bei 155° am Ende der ersten Stunde esterifiziert ist, und den Grenzwert, der durch 200stündiges (bei tertiären Säuren 480stündiges) Erhitzen auf 155° erreicht wird, doch ist die Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung. Die Beurteilung der Resultate geht aus folgender Zusammenstellung der Werte hervor.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	30,86—44,36	67,4—70,9
	$C_nH_{2n-2}O_2$	43,0	70,8
	$C_nH_{2n-8}O_2$	40,3—48,8	72,0—73,9
Sekundäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	21,5—29,0	69,5—73,7
	$C_nH_{2n-2}O_2$	12,1	72,1
	$C_nH_{2n-10}O_2$	11,6	74,6
Tertiäre Sänren:	$C_nH_{2n}O_2$	3,5—8,3	72,7—74,2
	$C_nH_{2n-2}O_2$	3,0	69,3
	$C_nH_{2n-4}O_2$	8,0	74,7
	$C_nH_{2n-8}O_2$	6,2—8,6	72,6—76,5

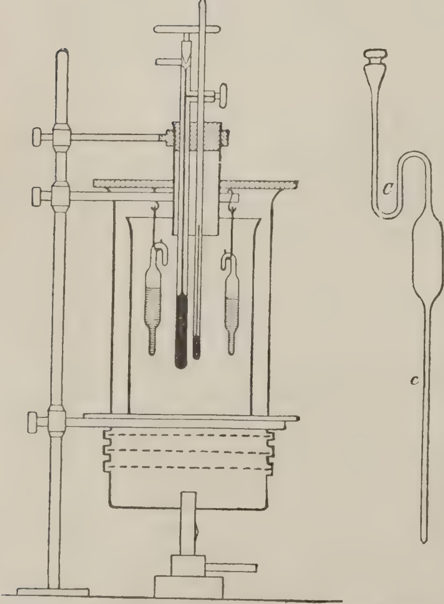


Abbildung 8. Apparat zur Bestimmung der Esterifizierungsgeschwindigkeit. — Aus H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl. S. 458.

Zur **Ausführung der Bestimmung** stellt man sich ein Gemisch von gleichen Molekülen der zu untersuchenden Säure und Isobutylalkohol (beides wasserfrei) her (ca. 2 g genügen). Von diesem äquivalenten Gemisch werden gewogene Mengen in dünnwandigen Röhren von etwa 1 ccm Inhalt (s. Abb. 8), die bei C und c zugeschmolzen werden, zum Teil eine Stunde lang, zum Teil 200 (bez. 480) Stunden mit Hilfe eines Thermostaten in einem Glyzerin- oder Paraffinbad auf 155° erhitzt. Die gereinigten Röhrchen werden in einer verschlossenen dickwandigen Flasche durch Schütteln zertrümmert, der Inhalt in 50 ccm neutralisiertem Alkohol unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn gelöst und mit Barytwasser titriert. Meist genügt es, die Anfangsgeschwindigkeit zu bestimmen, indem man mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade oder auf 15° im Thermostaten erhitzt[2]).

---

[1]) Menschutkin, Ж 13, 573; Ref. B. 15, 248 (1882); A. 195, 334 (1879); 197, 193 (1879); vgl. Schwab, Rec. 2, 64 (1883); Reicher, ibidem 308. [2]) Sudborough, Soc. 73, 81 (1898); 87, 1841 (1905); 91, 1033 (1907).

2. Rückschlüsse auf die Konstitution einer Säure kann man auch häufig ıus ihrer Leitfähigkeit machen (s. S. 501).

3. Eine bequeme Unterscheidung der primären oder ;ekundären Säuren von den tertiären bietet der Umstand, daß nur Säuren, welche neben der Karboxylgruppe am selben Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom besitzen, mit Brom und rotem Phosphor das Bromid einer ge- ıromten Säure liefern [1]).

Darstellung der bromierten Ester. In einem zylindrischen Glase, in dessen aufgeschliffenem Helm zweckmäßig Kühlrohr und graduierter Tropftrichter eingeschmolzen sind, .s. Abb. 9) wird ein inniges Gemisch der trockenen Karbonsäure mit trockenem roten Phosphor ;o langsam und eventuell unter Kühlung mit Brom versetzt, daß möglichst :eine Bromdämpfe fortgehen und schließlich so lange auf dem Wasserbad rhitzt, als noch Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Man setzt die erechnete Menge Brom (für jede Karboxylgruppe 3,7 Mol.)[2]) zu, ergänzt ber eventuelle Verluste so, daß der Apparat nach halbstündigem Er- itzen noch mit roten Bromdämpfen erfüllt ist. Die Reaktion ist bei Verarbeitung von 10—20 g Säure meist nach einigen Stunden, bei Dikar- onsäuren aber erst nach 10—20 Stunden beendet. Das nach dem Ver- agen des überschüssigen Broms zurückbleibende Säurebromid wird ge- öhnlich mit dem Zwei- bis Dreifachen der berechneten Menge absoluten lkohols in den gebromten Ester übergeführt, der durch Wasserzusatz bgeschieden und durch Destillation gereinigt wird. Für jede Karboxyl- ruppe, zu der ein α-ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist, tritt ein tom Brom ein[3]), doch nehmen die Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate ur ein Atom Brom auf. Die hier entstehenden bromierten Säuren lassen ch zuweilen noch für nähere Konstitutionsbestimmungen verwenden[4]).

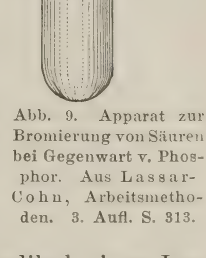


Abb. 9. Apparat zur Bromierung von Säuren bei Gegenwart v. Phosphor. Aus Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. 3. Aufl. S. 313.

4. Ist in einer Fettsäure mit mindestens fünf Kohlen- toffatomen, an einem Kohlenstoff nur ein einziges Wasser- toffatom vorhanden, so wird letzteres bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Hydroxyl oxydiert, vährend normale Fettsäuren gespaltet werden [5]).

5. Die Konstitution einer Säure R · COOH äßt sich auch manchmal so aufklären, daß ıan aus ihrem Kalksalz mit benzoësaurem oder ssigsaurem Kalk das Keton R · CO · C_6H_5 oder · CO · CH_3 darstellt (s. den Abschnitt über die Keto- ruppe) und durch Oxydation spaltet (vgl. S. 524). ierbei entsteht Benzoësäure bez. Essigsäure und daneben, enn R normal ist, wiederum eine normale Säure, ist R das Radikal eines Iso- kohols, so entsteht eine Isosäure, ist es sekundär, so entsteht ein Keton und t es tertiär, so erleidet es selbst Spaltung [6]).

6. Gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution einer Säure ınn man auch aus ihrer Beständigkeit gegen Erhitzung machen.

---

[1]) Auwers und Bernhardi, B. 24, 2210 (1891); V. Meyer und Auwers, B. 23, 1 (1890); Auwers und Jackson, B. 23, 1601, 1609 (1890); Reformatzky, B. 23, 1594 890); s. a. Willstätter, B. 28, 659 (1895).

[2]) 1 ccm Brom = 3,18 g.

[3]) Vgl. Crossley und Le Sueur, Soc. 75, 161 (1899); 77, 83 (1900).

[4]) Crossley und Le Sueur, Soc. 75, 161 (1899); 77, 83 (1900); Mossler, M. 29, (1908).

[5]) Bredt, B. 14, 1785 (1881); 15, 2318 (1882); 32, 3661 (1899).

[6]) Popoff, B. 5, 38 (1872); Wagner, J. pr. [2], 44, 300 (1891).

Je stärker das der Karboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Substituenten belastet ist [1]), um so leichter spaltet die Säure CO_2 ab, während positive Substituenten an der gleichen Stelle die Beständigkeit erhöhen. (Näheres siehe S. 588.)

7. In den Oxysäuren läßt sich die relative Stellung von Hydroxyl und Karboxyl ziemlich leicht erkennen. α-Oxysäuren zerfallen beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure leicht in Ameisensäure (vgl. S. 589) und Aldehyde oder Ketone; bei der Destillation liefern sie bimolekulare Anhydride, wenn an dem α-Kohlenstoff noch ein Wasserstoff steht, sonst bleiben sie unzersetzt [2]). β-Oxysäuren spalten bei der Destillation oder beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure die Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoff der benachbarten Gruppe als Wasser ab und liefern ungesättigte Säuren oder deren Halogenwasserstoffadditionsprodukte [3]). Eine Ausnahme bilden die α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren, die in Aldehyd und Säure zerfallen.

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(R)_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + (R)_2CH \cdot COOH.$$

γ-Oxysäuren sind äußerst unbeständig; sie spalten meist schon in der Kälte, sofort aber beim Erhitzen Wasser ab und bilden innere Anhydride, die Laktone. Die δ-Oxysäuren verhalten sich analog, sind aber etwas beständiger. Ähnlich verhalten sich o-Oxyphenylessigsäuren, o-Oxyphenylpropionsäuren und o-Oxyzimtsäuren. Die o- und p-Phenolkarbonsäuren spalten mit Säuren CO_2 ab und liefern Phenole [4]), während sich die m-Oxysäuren mit konzentrierter Schwefelsäure zu Oxyanthrachinonen kondensieren [5]). Die o- und p-Phenolkarbonsäuren unterscheiden sich folgendermaßen: erstere sind leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in kaltem Chloroform und geben intensive blaue bis violette Eisenchloridreaktion, letztere sind unflüchtig mit Wasserdämpfen, unlöslich in Chloroform und geben mit Eisenchlorid keine oder höchstens gelbe bis rote Färbungen.

8. Die Konstitutionsbestimmung ungesättigter Säuren ist namentlich durch die umfangreichen Arbeiten Fittigs [6]) ermöglicht worden. Die ungesättigte Natur der Säuren erkennt man daran, daß die Lösung in überschüssiger Sodalösung Kaliumpermanganat sofort oder doch bald entfärbt [7]). Die Stellung der Doppelbindung läßt sich aus dem Studium der Oxydationsprodukte ermitteln, da die Kohlenstoffkette immer an der Stelle der Doppelbindung gespalten wird. (Näheres s. S. 525.)

Die beiden wichtigsten Gruppen ungesättigter Säuren, die $\alpha\beta$- und die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren (die sich übrigens unter bestimmten Umständen wechselseitig ineinander umlagern lassen), zeigen einen sehr charakteristischen Unterschied [8]), wenn man sie mit

---

[1]) Ceresole, B. 15, 1327, 1871 (1882); Fittig, A. 195, 169 (1879); Kolbe, J. pr. [2] 5, 429 (1872); Otto, B. 18, 159 (1885).

[2]) Über ihre Leitfähigkeit s. Magnanini, G. 22, I, 541 (1892).

[3]) Burton, Am. 3, 395 (1881); Schnapp, A. 201, 65 (1880); Erlenmeyer, B. 14, 1318 (1881); s. a. Schroeter, B. 40, 1590 (1907); Rupe und Busolt, ibidem 4538.

[4]) Graebe, A. 139, 143 (1866); Limpricht, B. 22, 2907 (1889); Graebe und Eichengrün, A. 269, 325 (1892); Cazeneuve, Bl. [3] 15, 75 (1896); Vaubel, J. pr. [2] 53, 556 (1896).

[5]) Liebermann und Kostanecki, B. 18, 2142 (1885); Heller, B. 28, 313 (1895).

[6]) Zusammenfassung: Fittig, B. 27, 2658 (1894).

[7]) Baeyer, A. 245, 148 (1888). [8]) Fittig, B. 27, 2667 und A. 283, 51 (1894).

einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser einige Minuten bis zum Sieden erhitzt. Die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren bleiben hierbei unverändert, die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren liefern γ-Laktone, d. h. Produkte, die nicht mehr in Sodalösung löslich sind.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C \quad\quad OH \\ \quad\ \ \| \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad CH \quad\quad\ \ | \\ \quad\ \ | \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad CH_2 - CO \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{l} (CH_3)_2C - OH \quad OH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad CH_2 \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad CH_2 \text{———} CO \end{array} \longrightarrow \right] \begin{array}{l} (CH_3)_2C \text{——} O \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad CH_2 \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad CH_2 - CO \end{array}$$

Befindet sich jedoch die $\beta\gamma$-Doppelbindung am Ende der Kette, so finden andersartige Umsetzungen statt[1]); die genannte Probe gilt also für diese Fälle nicht.

9. Ähnlich wie die Oxysäuren unterscheiden sich die Aminosäuren. Die α-Aminosäuren liefern bimolekulare zyklische Amide, während die γ- und δ-Aminosäuren monomolekulare Anhydride, die sogenannten Laktame, geben.

Die α- und die o-Aminosäuren zeichnen sich im allgemeinen durch intensiv süßen Geschmack aus, den die übrigen Isomeren nicht oder doch nur schwach zeigen. Phenylaminoessigsäure und Tyrosin sind jedoch fast geschmacklos.

10. Von den Ketosäuren sind die β-ständigen durch ihre Unbeständigkeit charakterisiert. Sie spalten beim Erwärmen stürmisch Kohlensäure ab (vgl. S. 555); ihre Ester sind jedoch beständig. Die α- und γ-Ketosäuren sind sehr beständig. Erstere sind unzersetzt destillierbar und liefern beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 150° Aldehyd und Kohlensäure[2]), mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Karbonsäure (vgl. S. 589); γ-Ketosäuren spalten bei längerem Erhitzen über den Siedepunkt Wasser ab, indem sie ungesättigte Laktone, die inneren Anhydride der Enolformen, liefern[3]).

11. Auch die Dikarbonsäuren zeigen je nach der gegenseitigen Stellung der Karboxylgruppen bestimmte Eigenarten. Die β-Dikarbonsäuren (Malonsäure und ihre Derivate) spalten beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ein Molekül CO_2 ab und liefern die entsprechenden Fettsäuren. γ- und δ-Dikarbonsäuren spalten unter den gleichen Bedingungen Wasser ab und liefern monomolekulare Anhydride, während Dikarbonsäuren, deren Karboxylgruppen noch weiter voneinander entfernt stehen, unzersetzt destillierbar sind.

12. Schließlich ist es für die Erkennung der Konstitution aromatischer Säuren wichtig, daß die Reaktionsfähigkeit der Karboxylgruppe (sowie der Säureester-, Säureamid- und Nitrilgruppe) erheblich vermindert wird, wenn die beiden in o-Stellung zu ihr befindlichen Wasserstoffatome substituiert sind[4]). Besonders scharf zeigt sich dies bei der Veresterung mit Alkohol und Salzsäure (s. S. 492)[5]). Die „sterische Behinderung" ist um so stärker,

---

[1]) Fichter und Sonneborn, B. 35, 940 (1902); Blaise und Courtot, Bl. [3] 35, 580 (1906). [2]) Beilstein und Wiegand, B. 17, 841 (1884).

[3]) Wolff, A. 229, 249 (1885); Thorne, B. 18, 2263 (1885); Bischoff, B. 23, 21 (1890).

[4]) Victor Meyer und Schüler, B. 27, 510, 1580, 3146 (1894); 28, 182, 1254, 798 Anm., 2773, 3197 (1895); 29, 831, 839 (1896); v. Pechmann, B. 31, 501 (1898); Wegscheider, M. 16, 137 (1895); 18, 629 (1897); B. 28, 1468, 2535, 3127 (1895); Shukoff, B. 28, 3201 (1895); Goldschmidt, B. 28, 3224 (1895); Petersen, Ph. Ch. 16, 402 (1895); Angeli, Atti Accad. Roma [5] 5, 84; Ref. C. 96, I, 787; vgl. Rosanoff und Prager, Am. Soc. 30, 1895, Ref. C. 1909, I, 646; Michael, B, 42, 310, 317 (1909).

[5]) Bei der Esterdarstellung aus Silbersalz und Jodalkyl zeigt sich die Behinderung nicht.

je größer das Molekulargewicht der o-ständigen Gruppen ist. Sind letztere C NO_2, Br oder J, so findet überhaupt keine Veresterung statt, während CH_3, Ol und Fl die Veresterung nur stark erschweren. Auch eine o-ständige Grupp verzögert die Esterifikation schon. Namentlich werden manche o-Oxykarbon säuren sehr langsam verestert[1]). Die gleiche Behinderung erleidet auch di Verseifbarkeit einer Säureestergruppe. Man kann demnach aus dem Verhalte einer aromatischen Säure bei der Esterifikation und des Esters bei der Ver seifung auf die Stellung der vorhandenen Substituenten schließen. Auch zu Trennung isomerer Säuren[2]) kann dies Verhalten dienen.

E. Identifizierung von Karbonsäuren.

Zur Identitätsfeststellung organischer Säuren kann man alle charakte ristischen Merkmale benutzen. Abgesehen vom Siedepunkt oder Schmelzpunk der Säure sind deren Leitfähigkeit (S. 498), Kristallform und Löslichkeit für diese Zweck besonders brauchbar. Die Schmelzpunktbestimmung (1. Bd. 191) gewinn natürlich besonders an Wert, wenn man gleichzeitig den Schmelzpunk eines Gemisches der fraglichen Säure mit der auf anderem Wege gewonnene Vergleichssubstanz bestimmt. Zur Sicherstellung der Identität sucht man abe nach Möglichkeit auch Derivate zu prüfen. Hat man genügende Mengen Materia zur Verfügung, so analysiert man Salze und bestimmt deren Löslichkeit. Be sonders charakteristisch ist oft der Kristallwassergehalt einzelner Salze. Reich hierzu das Material nicht aus, so bestimmt man die Schmelzpunkte möglichs vieler Derivate, und zwar tunlichst gleichzeitig mit dem Schmelzpunkt gemischte Proben (s. oben). Hierfür sind ihrer vorzüglichen Kristallisationsfähigkeit wege die Anilide, p-Toluidide und β-Naphtylamide meist am bequemsten und mi geringstem Materialaufwand zugänglich. Über ihre Darstellung ist an andere Stelle (S. 492 und 580) alles Nötige gesagt worden. Bei den zweibasische Säuren sind die Anilsäuren besonders gut verwendbar[3]), mit deren Hilfe ma mit sehr kleinen Quantitäten Substanz mehrere Vergleiche anstellen kann.

Darstellung von Anilsäuren. Etwa 0,1 g des Anhydrids der fraglichen Säure, da man durch Digerieren der Säure mit Acetylchlorid und Eindampfen zur Trockne schnel erhalten kann, wird in Benzol gelöst, die Lösung in zwei oder drei gleiche Teile geteil und jeder Teil mit einer benzolischen Lösung der ungefähr äquimolekularen Menge eine aromatischen Base (Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin) versetzt. Meist scheidet sich sofor oder bei kurzem Erwärmen die Anilsäure aus, sonst wird eingedampft, mit verdünnter Salz säure verrieben, filtriert und mit Wasser gewaschen. Einmaliges Umfällen aus Sodalösun oder Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol genügt fast immer zur Reinigun der Proben. Hat man die Schmelzpunkte bestimmt, so erhitzt man die Reste der Probe kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt. Die Derivate der Bernsteinsäuren spalten hierbe Wasser ab und liefern die Anile usw., deren Schmelzpunkte ebenfalls bestimmt werden. Di Glutarsäurederivate bleiben dagegen beim Erhitzen meist unverändert. Da die Anilsäure löslich, die Anile dagegen unlöslich in Sodalösung sind, kann man dies gleichzeitig als gute Kennzeichen für die Gruppenzugehörigkeit der Säure benutzen und eine annähernde Trennun von Gemischen solcher Säuren erzielen.

---

[1]) V. Meyer und Sudborough, B. 27, 1581 (1894); 28, 188, 1256 (1895); Petersen Ph. Ch. 16, 404 (1895).

[2]) Jannasch und Weiler, B. 27, 3445 (1894); Lucas, B. 29, 954 (1896).

[3]) Auwers, A. 285, 225 (1895).

II. Methoden zur Darstellung von Karbonsäuren.

(Vgl. die Zusammenstellung am Schluß des Kapitels.)

Die in der Praxis gebräuchlichen Darstellungsmethoden für Karbonsäuren ›eruhen durchaus nicht alle auf der Einführung der Karboxylgruppe in einen chon bestehenden Komplex oder auf Umwandlung einer anderen Gruppe in die Karboxylgruppe. So gehört z. B. die für viele fettaromatische Säuren wichtige Reduktion der durch die Perkinsche Synthese leicht zugänglichen ungesättigten Säuren nicht hierher, sondern zu den Reaktionen, welche auf der Eliminierung ler Doppelbindung bez. auf Reduktion beruhen. Bei den Oxysäuren werden lie Darstellungsweisen danach zu unterscheiden sein, ob in eine hydroxylhaltige Verbindung die Karboxylgruppe oder in eine karboxylhaltige die Hydroxylruppe eingeführt wird; erstere werden hier, letztere in dem Kapitel „Hydroxylruppe" behandelt sein. Das gleiche gilt für Aminosäuren, Ketosäuren usw.

Von den hierher gehörenden Reaktionen sind die folgenden von prakischem Wert.

A. Einführung der Karboxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen.

1. Verseifung von Estern, Chloriden und Amiden der Säuren.

a) Verseifung von Estern und Laktonen.

(Vgl. S. 492.)

$$\underset{\text{Essigester}}{CH_3 \cdot COOC_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Die Verseifung geht bei den niedrigeren Estern und Laktonen zu einem eringen Bruchteil schon mit reinem Wasser in der Kälte vor sich. Beschleunigt vird die Reaktion durch Erhitzen. So werden in der Technik die Fette Glyzerinester der höheren Fettsäuren) zuweilen durch Wasser allein in Glyzerin nd die Fettsäuren zerlegt, doch muß man hierbei unter Druck auf ca. 300° rhitzen. Gebräuchlicher ist die Beschleunigung der Reaktion durch Zusatz von säuren oder Alkalien. Im letzteren Falle erhält man die Säuren natürlich unächst in Form ihrer Alkalisalze.

Um im Laboratorium einen Ester möglichst rasch und vollständig zu erseifen, gebraucht man meist etwas mehr als die berechnete Menge wäßriger der alkoholischer Kali- oder Natronlauge in der Siedehitze. Die Verseifung er verschiedenen Ester und Laktone erfolgt mit sehr verschiedener Leichtigeit[1]). Hiernach wird die Wahl des Verseifungsmittels sowie die Dauer es Erhitzens modifiziert werden (s. z. B. S. 562). Über die günstigsten edingungen der Verseifung läßt sich a priori in den meisten Fällen gar nichts agen. Manche Ester kann man namentlich mit alkoholischem Kali schon in er Kälte[2]) verseifen. In gewissen Fällen führt nur Alkali von ganz bestimmter onzentration[3]) zum Ziel. Hier hilft natürlich nur Ausprobieren. Besonders zu rwähnen ist, daß die Ester derjenigen aromatischen Karbonsäuren, in denen ie beiden o-Stellungen zur Karboxylgruppe substituiert sind (also dieselben, die ach der gewöhnlichen Veresterungsmethode [s. S. 505] besonders schwierig ent-

[1]) Warder, B. 14, 1361 (1881); Reicher, A. 228, 257 (1885); 232, 103 (1886); stwald, J. pr. [2] 28, 449 (1883); Trey, J. pr. [2] 34, 353 (1886).

[2]) Pomeranz, M. 10, 786 (1889); D.R.P. 125988; Frdl. VI, 1108.

[3]) Guthzeit, A. 214, 72 (1882); Buchner, B. 25, 1158 (1892); Knorr, B. 22. 39 (1889).

stehen, auch außerordentlich schwer verseifbar sind[1]). Die Ester der primäre Alkohole sind schwieriger verseifbar, als die der sekundären und tertiären.

Die Verseifung mit alkoholischen Laugen verläuft meist schnelle als mit wäßrigen, auch vermeidet man das bei letzteren oft sehr lästige Schäumen[2] Die Verseifung ist beendet, wenn in der wäßrigen Lauge alles klar gelöst is bez. wenn die alkoholische Lauge bei Wasserzusatz keine Ausscheidung mehr gibt. D Karbonsäure wird durch Zusatz von Mineralsäuren zu der wäßrigen Lösung des Salzes i Freiheit gesetzt und abfiltriert oder ausgeschüttelt. Beim Verseifen mit alkoholischer Kal lauge kann man das überschüssige Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure au fällen. Zuweilen ist es praktisch, die Säure erst in Form eines schwer löslichen Salzes au zufällen (s. z. B. S. 562). Bei der Verseifung von Nitroestern vermeidet man Alkali möglichs weil dasselbe auf die Nitrogruppe einwirkt[3]). Zur Verseifung der ziemlich schwierig au spaltbaren *Kumarine* wendet man zweckmäßig Natriumäthylat an, das sonst zur Gewinnun von Säuren nicht gebräuchlich ist.

Im allgemeinen verläuft die Verseifung mit Mineralsäuren weniger gut als m Alkalien, doch gibt es auch Ester, die durch Alkali nur sehr schwierig[4]), mit mäßig konzei trierter Schwefelsäure dagegen mühelos verseift werden. Sehr zweckmäßig scheint ein Ge misch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser zu sein, mit dem ma so lange erhitzt, bis das Reaktionsprodukt völlig alkalilöslich ist.

In vielen Fällen ist auch Salzsäure sehr bequem. Sie hat de Vorteil, daß man ihren Überschuß gleichzeitig mit dem bei der Verseifung ent standenen Alkohol auf dem Wasserbad fortdampfen und so die organische Säur besonders bequem isolieren kann.

Bei empfindlichen Säuren muß man ev. mildere Mittel zur Ver seifung der Ester anwenden.

So liefert Benzalmalonsäureester[5]) bei der Verseifung mit alkoholischem Ka Zimtsäure, während man die Benzalmalonsäure erhält, wenn man 10 g Ester mit 150 Wasser und 18 g Bariumhydrat einige Stunden am Rückflußkühler kocht. Die Säure wir aus der erkalteten Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt.

In anderen ähnlichen Fällen ist es praktischer, zunächst das überschüssige Barium hydrat mit Kohlensäure zu fällen und durch Einengen der filtrierten Lösung zunächst da Bariumsalz zu isolieren.

Die zersetzliche Acetessigsäure[6]) und ihre Homologen kann man isolieren, wen man die Äthylester mit etwas mehr als einem Molekül Kali in $2^1/_2$ $^0/_0$iger wäßriger Lösun bis zur Auflösung schüttelt, 24 Stunden stehen läßt, stark schwefelsauer macht und aus äthert. Die beim vorsichtigen Verdunsten des Äthers verbleibende Mischung von Ester un Säure wird mit Wasser und Bariumkarbonat verrieben, die wäßrige Lösung durch Filtratio und Ausätherung gereinigt und nach Zersetzung mit Schwefelsäure wieder ausgeäthert. Be gewöhnlicher Verseifuug des Acetessigsesters und anderer β-Ketosäureester erhält man nu Spaltungsprodukte (vgl. S. 555). Die zersetzliche Diacetbernsteinsäure[7]) erhält ma aus ihrem Ester am besten mit 25 $^0/_0$iger Natronlauge in der Kälte, während verdünnter Lauge hier spaltend wirkt.

Sehr häufig lassen sich auch schwer angreifbare Ester bei gewöhnlicher Temperatu

---

[1]) V. Meyer, B. 28, 1262 (1895). Weitere Literatur s. S. 505 Anm. 4.

[2]) **Darstellung alkoholischer Kalilauge.** Alkoholische Kalilauge macht man a bequemsten so, daß man das Kaliumhydroxyd in möglicht wenig Wasser (30 g KOH i 20—25 ccm) löst und diese Lösung unter Umschütteln in die nötige Menge Alkohol gieß der vorher mit etwas Ätzkali destilliert worden ist. Methylalkoholische Kalilauge die sich besser hält und daher auf Vorrat hergestellt werden kann, macht man durch Kochei von 300 g Ätzkali mit 1 l (800 g) reinen Methylalkohols. Die erkaltete Lösung wird durc ein Faltenfilter filtriert.

[3]) Müller, A. 212, 128 (1882); Drewsen, A. 212, 150 (1882); Fischer und Kuzel A. 221, 265 (1883).

[4]) Bischoff und Mintz, B. 23, 650 (1890).

[5]) Claisen und Crismer, A. 218, 133 (1883); s. a. Heßler, Am. 22, 173 (1899)

[6]) Ceresole, B. 15, 1326, 1871 (1882). [7]) Knorr, B. 22, 169 (1889).

durch 24stündige Einwirkung von alkoholischer Normalnatronlauge[1]) auf die in Petroläther gelöste Substanz völlig verseifen[2]). Dies Verfahren ist namentlich dann wichtig, wenn die entstehende Säure zersetzlich ist.

Sind mehrere Estergruppen vorhanden, so gelingt eine partielle Verseifung nur mit Alkali.

Bei substituierten Malonestern[3]) ist es zuweilen gelungen, nur eine der beiden Estergruppen zu verseifen bei Anwendung von nur einem Molekül Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung und in der Kälte beim Schütteln und Stehenlassen. Dasselbe Verfahren führt bei den neutralen Estern der substituierten Bernsteinsäuren[4]) zum Ziel.

Ist die zugrunde liegende Säure unsymmetrisch, so wird bei der halbseitigen Verseifung fast ausschließlich das Alkyl verdrängt, das den Wasserstoff des schwächer sauren Karboxyls ersetzt[5]) (vgl. halbseitige Veresterung S. 574).

Die Verseifung einer Estergruppe, ohne eine gleichzeitig vorhandene Nitrilgruppe anzugreifen, gelingt ebenfalls zuweilen[6]).

Innere Ester oder Laktone werden in der aliphatischen Reihe sehr leicht durch wäßriges Alkali oder sogar Soda, in der aromatischen Reihe schwieriger, meist nur durch alkoholisches Kaliumhydrat verseift[7]).

b) Verseifung von Säurechloriden.

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot COCl} + H_2O = \underset{\text{Benzolsäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + HCl.$$

Die Verseifung der Säurechloride geht immer schon mit Wasser allein vor sich; bei den aliphatischen Chloriden schon in der Kälte und mit großer Heftigkeit, bei den aromatischen erst beim Erwärmen einigermaßen schnell[8]). Da man die Säurechloride erst aus den Säuren gewinnt, ist die Methode präparativ ohne Interesse.

c) Verseifung von Säureamiden.

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CONH_2} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5 \cdot COOH}, NH_3.$$

Diese Verseifung geht bei weitem nicht so leicht vor sich wie die der Chloride. Meist muß man längere Zeit mit verdünnter Lauge (bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung) kochen. Auch hier kann man an Stelle der Alkalien Mineralsäuren verwenden, die mit verschiedener Schnelligkeit[9]) einwirken. Manche Amide — z. B. das der Triphenylessigsäure[10]) sowie die Amide der durch o-Substitution behinderten Säuren[11]) — lassen sich auf

---

1) **Alkoholische Natronlauge** macht man am bequemsten so, daß man metallisches Natrium in Alkohol löst und die äquivalente Menge — für jedes Gramm Natrium 0,783 g — Wasser zusetzt.

2) Henriques, Z. angewandte Ch. 8, 721 (1895); 9, 221, 423 (1896).

3) Wislicenus, A. 242, 37 (1887); Paal und Hoffmann, B. 23, 1497 (1890); Brown und Walker, A. 274, 48 (1893).

4) Anschütz, B. 30, 2649 (1897); A. 353, 139; 354, 129 (1907); s. a. Blaise, C. r. 126, 753 (1898); Bl. [3] 21, 715 (1899). 5) Anschütz, A. 354, 150 (1907).

6) Carrick, J. pr. [2] 45, 506 (1892). 7) Benedikt, M. 11, 75 (1890).

8) Einfluß der Orthosubstitution Sudborough, Soc. 67, 587, 601 (1895).

9) Ostwald, J. pr. [2] 27, 1 (1883). 10) Heyl u. V. Meyer, B. 28, 2782 (1895).

11) Vgl. S. 505; s. a. Jacobsen, B. 22, 1219 (1889); Sudborough, Soc. 67, 587, 601 (1895); Kerschbaum, B. 28, 2800 (1895).

diese Weise nicht verseifen. Hier muß nach der Bouveaultschen [1]) Methode mit salpetriger Säure verseift werden.

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2} + HNO_2 = C_6H_5 \cdot COOH + N_2 + H_2O.$$

Verseifung von Amiden nach Bouveault. Das fein gepulverte Amid (0,2 g) wird unter Erwärmen in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Natriumnitrit (0,2 g) in fünf Teilen Wasser versetzt. Dann wird langsam angewärmt und schließlich einige Minuten auf 100° erhitzt. Zuweilen empfiehlt es sich, das Amid zuerst mit der Schwefelsäure auf 120—130° zu erhitzen [2]) oder auch in heißer verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Nitritlösung möglichst tief unter die Oberfläche der heißen Lösung einfließen zu lassen [3]).

Übrigens ist die Verseifung mit salpetriger Säure häufig auch in solchen Fällen bequem, wo ihre Anwendung nicht unbedingt erforderlich ist [4]). Ganz ausnahmweise kommen auch Amide vor, die selbst nach dieser Methode nicht verseifbar sind [5]).

2. Verseifung von Nitrilgruppen.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3 \cdot CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3 \cdot COOH}, NH_3.$$

Diese Reaktion stellt die wichtigste synthetische Darstellungsweise für Karbonsäuren vor, da für die Einführung der Nitrilgruppe in aliphatische und aromatische Komplexe verschiedene synthetische Methoden bekannt sind und andererseits die Zyangrnppe sich stets bequem in die Karboxylgruppe überführen läßt.

Die **Darstellung der Nitrile** — Einführung der Zyangruppe — wird in dem Kapitel Zyangruppe ausführlich behandelt. Hier mögen nur wegen des innigen Zusammenhanges mit der Einführung der Karboxylgruppe die wichtigsten Reaktionen dieser Art kurz erwähnt werden.

a) Halogenverbindungen, in denen das Halogen an einem aliphatischen Alkylrest steht, liefern mit Zyankalium die Nitrile der entsprechenden aliphatischen oder fettaromatischen Säuren.

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl} + KCN = \underset{\text{Benzylzyanid, Phenylacetonitril}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN}.$$

Wichtiger Übergang der Alkohole zu den nächsthöheren Karbonsäuren!

$$R \cdot OH \rightarrow R \cdot Br \rightarrow R \cdot CN \rightarrow R \cdot COOH.$$

In ganz analoger Weise liefern die Säurechloride mit Zyankalium die Nitrile von α-Ketosäuren

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} + KCN = \underset{\text{Benzoylameisensäurenitril}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CN} + KCl,$$

die halogensubstituierten Ketone die Nitrile von β-, γ- usw. Ketosäuren

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl + KCN = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + KCl$$

---

[1]) Bouveault, Bl. [3] 9, 370 (1893); Heyl und V. Meyer, B. 28, 2783 (1895).
[2]) Sudborough, Soc. 67, 601 (1895).
[3]) Gattermann, B. 30, 1279 (1897); 32, 1118 (1899); Biltz, B. 34, 4127 (1901).
[4]) Gattermann, Rossolymo, B. 23, 1190 (1890).
[5]) Graebe und Hönigsberger, A. 311, 274 (1900); Friedländer und Weisberg, B. 28, 1841 (1895); Sachs und Goldmann, B. 35, 3325, 3359 (1902); Klages und Margolinsky, B. 36, 4192 (1903); s. a. Knoevenagel und Mercklin, B. 37, 4091 (1904).

und die halogensubstituierten Karbonsäuren die Mononitrile der Dikarbonsäuren

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{Cl \cdot CH_2 \cdot COOH} + KCN = \underset{\substack{\text{Zyanessigsäure} \\ \text{Malonsäuremononitril}}}{CH_2 \langle {CN \atop COOH}} + KCl,$$

deren Dinitrile analog aus Dihalogenverbindungen entstehen.

$$\underset{\substack{\text{Äthylen-} \\ \text{bromid}}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot Br \\ | \\ CH_2 \cdot Br \end{matrix}} + 2KCN = \underset{\substack{\text{Bernsteinsäure-} \\ \text{dinitril}}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}} + 2KBr.$$

b) Aromatische Sulfosäuren liefern mit Zyankalium Nitrile von aromatischen Karbonsäuren.

$$\underset{\substack{\text{K-Salz der Benzol-} \\ \text{sulfosäure}}}{C_6H_5 \cdot SO_3K} + KCN = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + K_2SO_3.$$

c) Aromatische Amine liefern vermittelst der Sandmeyerschen Diazoreaktion Nitrile (vgl. Zyangruppe) aromatischer Karbonsäuren.

$$\underset{\text{Toluidin}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + KNO_2 + 2HCl + KCN = \underset{\text{Tolunitril}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN} + N_2 + 2H_2O + 2KCl.$$

Auf diese Weise läßt sich, abgesehen von wenigen Ausnahmen, jede an einem aromatischen Kern stehende Aminogruppe durch die Zyangruppe ersetzen. Diese Reaktion ist wohl die wichtigste Synthese für aromatische Karbonsäuren.

d) Die Oxime der Aldehyde liefern durch Wasserabspaltung Nitrile.

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5 \cdot CH:NOH} = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + H_2O.$$

e) Höhere aliphatische und fettaromatische Amine liefern mit Brom und Kalilauge Nitrile (vgl. Zyangruppe).

$$\underset{\text{Tridezylamin}}{C_{12}H_{25} \cdot CH_2 \cdot NH_2} + 2Br_2 + 4KOH = \underset{\text{Tridekanitril}}{C_{12}H_{25} \cdot CN} + 4KBr + 4H_2O.$$

Diese Reaktion besitzt einige Wichtigkeit für den Abbau von Karbonsäuren.

f) Aldehyde und Ketone addieren Zyanwasserstoff unter Bildung sogenannter Zyanhydrine, die die Nitrile von α-Oxysäuren sind.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CH:O} + HCN = \underset{\text{Mandelsäurenitril}}{C_6H_5 \cdot CH \langle {OH \atop CN}}$$

$$\underset{\text{Acetophenon}}{{C_6H_5 \atop CH_3} \rangle C:O} + HCN = \underset{\text{Hydratropasäurenitril}}{{C_6H_5 \atop CH_3} \rangle C \langle {OH \atop CN}}$$

Die so erhaltenen Oxynitrile lassen sich durch Austausch der Hydroxylgruppe sehr leicht in α-Aminonitrile überführen, die man auch aus den Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak und Blausäure oder mit Zyanammonium direkt darstellen kann.

$$\underset{\text{Acetoncyanhydrin}}{{CH_3 \atop CH_3} \rangle C \langle {OH \atop CN}} + NH_3 = \underset{\text{Nitril der } \alpha\text{-Aminoisobuttersäure}}{{CH_3 \atop CH_3} \rangle C \langle {NH_2 \atop CN}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3 \cdot CH \langle {OH \atop NH_2}} + HCN = \underset{\text{Nitril der } \alpha\text{-Aminopropionsäure}}{CH_3 \cdot CH \langle {CN \atop NH_2}} + H_2O$$

g) Schließlich kann man an die Doppelbindung ungesättigter Verbindungen Blausäure addieren und so zu Nitrilen gelangen.

Die **Verseifung der Nitrile** — Umwandlung der Zyangruppe in die Karboxylgruppe — geschieht wie die Verseifung der Ester gewöhnlich durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren. Sie verläuft in zwei Phasen, Umwandlung des Säurenitrils in das Säureamid und Verseifung des letzteren zu Säure und Ammoniak.

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + H_2O = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2}$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot COOH + NH_3.$$

Diese beiden Phasen können auch praktisch voneinander getrennt werden[1]), doch geschieht dies gewöhnlich nicht, wenn es sich nur um die Gewinnung der Säure handelt. Nur bei besonders schwer verseifbaren Nitrilen ist man zu dieser Trennung gezwungen. In sehr vielen Fällen umgeht man sogar die Isolierung des Nitrils.

Relativ selten angewandt wird zur Verseifung von Nitrilen Alkali.

Darstellung von Isobernsteinsäure[2]). α-Brompropionsäure wird mit Kaliumkarbonatlösung neutralisiert, mit der berechneten Menge festen Zyankaliums versetzt und mit überschüssigem Kaliumhydrat gekocht. Nach dem Ansäuern wird ausgeäthert (Ausbeute 40 g Isobernsteinsäure aus 120 g Brompropionsäure).

Darstellung von Phenylbernsteinsäure[3]). Phenylbernsteinsäure wird durch wiederholtes Eindampfen von phenylzyanpropionsaurem Kalium mit überschüssiger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhalten.

Darstellung von Naphtoesäure[4]). Naphtoesäure wird aus 12 g Naphtonitril beim Erhitzen mit 7,5 g NaOH und 55 ccm Alkohol auf 160° unter Druck fast quantitativ erhalten.

Zur Erhöhung des Siedepunkts hat man auch amylalkoholische Kalilauge[5]) angewendet und zuweilen Nitrile sogar mit Ätzkali geschmolzen[6]).

Sehr häufig verseift man Nitrile mit starker Salzsäure, die je nach der Natur der Nitrile unter sehr verschiedenen Bedingungen angewandt wird.

Für die Darstellung der α-Ketosäuren durch Verseifung der Säurezyanide mit Salzsäure scheint Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur geboten zu sein.

Benzoylameisensäure[7]) erhält man nur, wenn man Benzoylzyanid mit dem 2,5fachen Volumen rauchender Salzsäure (D 1,2) acht Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt und dann noch kurze Zeit auf 70° erwärmt, verdünnt und ausäthert. Ganz analog erhält man Propionylameisensäure[8]) und ihre Homologen[9]).

Bei der Verseifung der Zyanhydrine zu α-Oxysäuren kann man im allgemeinen mit Salzsäure in der Hitze behandeln.

Mandelsäure[10]) entsteht glatt, wenn man Benzaldehydzyanhydrin mit dem 3—4fachen Volumen rauchender Salzsäure eindampft (Ausbeute 10—15 g aus 20 g Benzaldehyd). Analog erhält man **α-Oxyisobuttersäure**[11]), wenn man eine Mischung von Aceton, Blausäure und

---

1) S. z. B. Maxwell, B. 12, 1764 (1879). 2) Lassar-Cohn, A. 251, 349 (1889).
3) Bredt u. Kallen, A. 293, 348 (1896). 4) Bamberger u. Philip, B. 20, 242 (1887).
5) Ebert und Merz, B. 9, 606 (1876).
6) Goldschmiedt und Wegscheider, M. 4, 256 (1883).
7) Claisen, B. 10, 430, 845 (1877). 8) Claisen und Moritz, B. 13, 2121 (1880).
9) Die Homologen der Benzoylameisensäure erhält man zweckmäßiger durch Oxydation der Arylmethylketone (s. S. 521).
10) Spiegel, B. 14, 239 (1881); Pape, Ch. Z. 20, 90 (1896).
11) Morkownikoff, A. 146, 339 (1868).

verdünnter Salzsäure nach dreiwöchentlichem Stehen drei Tage lang am Rückflußkühler kocht. Zuweilen ist aber doch Vorsicht geboten. So liefert das **Acetophenonzyanhydrin** nur beim Stehen in der Kälte mit rauchender Salzsäure die zugehörige **α-Phenyl-α-oxypropionsäure (Atrolaktinsäure)**,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

während beim Erhitzen unter intermediärer Wasserabspaltung eine Chlorhydratropasäure und aus dieser die isomere α-Phenyl-β-oxypropionsäure (Tropasäure) entsteht[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix} \!\!\gg C \diagdown COOH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2Cl \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2OH \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$$

Ganz besondere Vorsicht erfordern **ungesättigte Nitrile.** Das Zimtaldehydzyanhydrin liefert mit konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung die zugehörige **α-Oxy-phenylkrotonsäure**[2])

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CN \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot COOH,$$

in der Wärme dagegen die isomere **β-Benzoylpropionsäure** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Die Zyanhydrinmethode ist auch in gleicher Weise zum Aufbau von Polyoxysäuren der Zuckerreihe[3]) brauchbar, nur gelingt die Isolierung der Zyanhydrine meist nicht.

Ganz analog erhält man **α-Aminosäuren** (vgl. S. 511).

α-Aminoisobuttersäure[4]) wird dargestellt, indem man Aceton mit wäßriger Blausäure digeriert, dann mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks bis zum Verschwinden des Geruchs auf 50—60° erwärmt und das Aminonitril zuerst mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und dann durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verseift.

Bei gewöhnlichen Nitrilen erhitzt man mit Salzsäure ohne besondere Vorsicht. Das schwer verseifbare Triphenylacetonitril liefert erst bei 220° mit Eisessig und rauchender Salzsäure Triphenylessigsäure[5]).

Manchmal, wenn Salzsäure versagt, scheint **Bromwasserstoffsäure mit Erfolg** verwendbar.

Trizyandibenzyl[6]), das starker Salzsäure bei 230° widersteht, läßt sich durch Kochen mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure wenigstens teilweise verseifen.

Sehr gut eignet sich zur Verseifung von Nitrilen mäßig verdünnte Schwefelsäure[7]) (3 Vol. konzentrierte H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) bei 100°.

So erhält man **Phenylessigsäure**[8]) in guter Ausbeute, wenn man 100 g Benzylcyanid mit 300 g einer solchen Mischung bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Die Reaktion geht stürmisch weiter, wobei man, um Verluste zu vermeiden, die Dämpfe in kaltes Wasser leitet. Dann erhitzt man noch einige Minuten und läßt erkalten. Die Säure wird durch Abfiltrieren und Ausäthern gewonnen. Zur **Darstellung von p-Toluylsäure**[9]) kocht man p-Tolunitril mit 10 Teilen der angegebenen Säuremischung, bis sich im Rückflußkühler Kristalle von Toluylsäure absetzen. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltriert (Ausbeute 80—90 % der Theorie).

---

[1]) Spiegel, B. 14, 235, 1353 (1881); Tiemann und Köhler, B. 14, 1980 (1881).
[2]) Fittig, B. 28, 1724 (1895); 29, 2582 (1896); A. 299, 1 (1898); Thiele und Sulzberger, A. 319, 207 (1901).
[3]) Kiliani, B. 19, 1914, 3033 (1886); 21, 916 (1888); E. Fischer, B. 22, 370 (1889).
[4]) Tiemann und Friedländer, B. 14, 1971 (1881); s. a. Tiemann. B. 13, 381 (1880); Strecker, A. 75, 29 (1850); Lipp, A. 211, 359 (1882); Erlenmeyer, B. 14, 1868 (1881).
[5]) E. u. O. Fischer, A. 194, 261 (1878). [6]) Gabriel u. Posner, B. 27, 2493 (1894).
[7]) Beckurts und Otto, B. 10, 262 (1877). [8]) Städel, B. 19, 1951 (1886).
[9]) Herb, A. 258, 10 (1890).

Einige Nitrile, so das Nitril der **Triphenylessigsäure** [1]) und namentlich die Nitrile derjenigen aromatischen Säuren, bei denen durch Substitution der beiden o-Stellungen sterische Behinderung [2]) eintritt, lassen sich nach den angeführten Methoden äußerst schwer oder gar nicht zur Karbonsäure verseifen, vielmehr gehen diese nur in das Säureamid über. Die Verseifung des letzteren muß dann nach der schon geschilderten Bouveaultschen Methode (s. S. 510) mit Hilfe von salpetriger Säure geschehen.

In Fällen, wo die freie Säure nicht beständig ist, wie bei den β-Ketonkarbonsäuren, oder auch dann, wenn man nicht die freie Säure, sondern den Ester haben will, kann man die Nitrilgruppe direkt in die Säureestergruppe überführen, also Verseifung und Veresterung in einer Operation ausführen.

So kann man das Nitril der Benzoylessigsäure (Cyanacetophenon) mit alkoholischer Salzsäure bei 0° in Benzoylacetiminoäther und diesen mit wäßrigem Alkohol in **Benzoylessigsäureäthylester** [3]) überführen. Praktisch sehr viel wichtiger ist folgende allgemeine Darstellungsmethode des **Malonsäureäthylesters** [4]). 50 g Monochloressigsäure werden in 100 g Wasser mit Pottasche neutralisiert und unter Zusatz von 40 g Zyankalium eingedampft bis ein eingetauchtes Thermometer 135° zeigt. Der Rückstand wird mit 100 ccm absolutem Alkohol und 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden erhitzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert (Ausbeute 45—50 g).

3. Einführung der Karboxylgruppe durch Oxydation von primären Alkoholen und Aldehyden.

(Ausführlichere Angaben finden sich in dem Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer S. 20ff.)

Oxydiert man primäre Alkohole, so entstehen zunächst Aldehyde und aus diesen bei weiterer Oxydation Karbonsäuren.

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH} + O - H_2O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot C\langle^{H}_{O}} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot C\langle^{OH}_{O}}$$

Als Ausgangsmaterial für die oxydative Einführung der Karboxylgruppe können daher sowohl Alkohole als auch Aldehyde dienen.

Die direkte Oxydation der primären Alkohole ohne Isolierung der Aldehyde ist für manche Fettsäuren eine gute Darstellungsmethode. Man kann zu diesem Zweck verschiedene Oxydationsmittel benutzen. Für die meisten Fälle ist das sogenannte „Chromsäuregemisch", eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, am geeignetsten. Als Nebenprodukte entstehen hierbei häufig Ester und Acetale, erstere aus der schon gebildeten Säure mit noch vorhandenem Alkohol, letztere durch Verätherung von intermediär entstandenem Aldehyd, der dadurch der weiteren Oxydation entzogen wird. Da die erwähnten Nebenprodukte unlöslich in Alkali sind, macht ihre Trennung von den Säuren keine Schwierigkeit.

Darstellung von Propionsäure [5]). Man löst 400 g Kaliumbichromat mit 1 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und setzt unter fortwährender Kühlung ein Gemisch von 122 g

[1]) Heyl und V. Meyer, B. 28, 2782 (1895).
[2]) Vgl. S. 505 und Kerschbaum, B. 28, 2800 (1895); Küster und Stallberg, A. 278, 207 (1894); Cain, B. 28, 969 (1895); V. Meyer, B. 29, 834 Anm. (1896).
[3]) Haller, Bl. [2] 48, 23 (1887).
[4]) Conrad, A. 204, 126 (1880); Venable und Claisen, A. 218, 131 Anm. (1883); Noyes, Am. Soc. 18, 1105 (1896).
[5]) Pierre und Puchot, A. ch. [4], 28, 75 (1873).

Propylalkohol, 500 g Wasser und 500 g Schwefelsäure allmählich zu. Die entstandene Säure wird abdestilliert und über das Natriumsalz gereinigt.

Darstellung von Isobuttersäure. Mischt man 300 g Isobutylalkohol mit 540 g Schwefelsäure und 1500 g Wasser und trägt unter Kühlung 400 g fein gepulvertes Kaliumbichromat ein, so entsteht fast nur Isobuttersäureisobutylester (s. oben), der abgehoben und durch Aufgießen auf 0,55 Teile Ätzkali mit wenig Wasser zu Isobuttersäure[1]) verseift wird.

Zur **Darstellung von Isovaleriansäure**[2]) kocht man Amylalkohol am Rückflußkühler mit einer Lösung, welche im Liter 78 g Kaliumbichromat und 105 g Schwefelsäure enthält, bis zum Verschwinden des Geruches.

Hochmolekulare Alkohole zerfallen beim Erhitzen mit Natronkalk glatt unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Säure[3]). Die Zersetzung ist so glatt, daß sie zur Ermittlung der Zusammensetzung höherer Alkohole gedient hat[4]).

So liefert der Cetylalkohol $C_{15}H_{31} \cdot CH_2OH$ **Palmitinsäure**[3]) $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, wenn man ihn mit 5—6 Teilen Kalikalk auf etwa 210—220° erhitzt (Ausbeute fast quantitativ). Ganz analog erhält man mit Natronkalk aus Cerylalkohol $C_{26}H_{53}OH$ die **Cerotinsäure** und aus Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ die **Melissinsäure**[5]).

Auch andere Oxydationsmittel sind für diesen Zweck brauchbar. Zur Oxydation aromatischer Alkohole benutzt man meist Kaliumpermanganat, weil hier Chromsäure gewöhnlich nur zum Aldehyd führt.

So hat man aus dem **Essigsäureester des p-Xylylenalkohols** durch aufeinanderfolgende Verseifung und Oxydation **Terephtalsäure**[6]) erhalten, als man die aus 100 g p-Xylol

$$C_6H_4(CH_2OCO \cdot CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_2OH)_2 \longrightarrow C_6H_4(COOH)_2$$

erhaltene Menge des erwähnten Essigsäureesters mit 1 l Wasser und 500 g Natronlauge (D. 1,22) auf dem Wasserbad erwärmte und so lange Kaliumpermanganat zusetzte, daß die violette Färbung nach dreistündigem Erhitzen bestehen bleibt (ca. 4,5 l einer 10 %igen Lösung). Das überschüssige Permanganat wird dann zerstört und die filtrierte Lösung mit Säure gefällt.

Sind mehrere oxydierbare Alkoholgruppen vorhanden, die nur teilweise oxydiert werden sollen, so scheint verdünnte Salpetersäure das geeignetste Oxydationsmittel zu sein.

Es gelingt mit Hilfe dieses Mittels beispielsweise, Glyzerin zu Glyzerinsäure[7]) zu oxydieren (s. 2. Band S. 21).

In ähnlicher Weise lassen sich die höheren Alkohole der Zuckerreihe zu **Polyoxydikarbonsäuren**[8]) oxydieren.

Noch leichter und glatter lassen sich Aldehyde zu Karbonsäuren oxydieren. Trotzdem hat diese Methode im allgemeinen eine geringere Wichtigkeit, weil Aldehyde als Ausgangsmaterialien nicht oft bequem zur Verfügung stehen. Soweit jedoch Aldehyde vorhanden sind, wird die Methode auch angewendet, und zwar unter Benutzung verschiedener Oxydationsmittel.

---

[1]) Pierre und Puchot, A. ch. [4], 28, 366 (1873); Linnemann und Zotta, A. 162, 8 (1872).

[2]) Erlenmeyer und Hell, A. 160, 278 (1871); Pierre und Puchot, A. ch. [4], 29, 229 (1874); s. auch Renesse, A. 171, 380 (1874); Zincke, A. 152, 8 (1869).

[3]) Dumas und Stass, A. 35, 129 (1840). [4]) Hell, A. 223, 269 (1884).

[5]) Brodie, A. 71, 149 (1849). [6]) v. Baeyer, A. 245, 139 (1888).

[7]) Debus, A. 106, 80 (1858); s. auch Zinno, PCH. 38, 780, C. 98, I 26; Börnstein, B. 18, 3357 (1885).

[8]) Easterfield, Soc. 59, 309 (1891); Kiliani, B. 20, 341 (1887); E. Fischer, B. 24, 21, 539 (1891); 23, 2621 (1890); Kent und Tollens, A. 227, 224 (1885).

Zur **Darstellung der Oenanthsäure**[1] $C_7H_{14}O_2$ wird verdünnte Salpetersäure (1 Vol Säure von der Dichte 1,4 mit 2 Vol. Wasser) in einer Retorte mit dem halben Gewich Oenanthol (Oenanthaldehyd) (bis 150 g) bis zur beginnenden Reaktion erwärmt, dan sofort gekühlt und schließlich gelinde gekocht. (Ausbeute gut.)

Cuminsäure (p-Isopropylbenzoesäure)[2] erhält man, wenn man 25 g Cuminol (p-Isopropylbenzaldehyd) mit 125 g Natronlauge (D. 1,25) vermischt und all mählich 445 ccm einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser zufügt. Nach fünfstündigem Stehen in der Kälte wird mit Alkohol entfärbt und die filtrierte Lösung mi Salzsäure gefällt. (Ausbeute fast quantitativ.)

Auch andere Oxydationsmittel sind schon benutzt worden. So läßt sich Chloral mit salpetriger Säure glatt zu Trichloressig säure[3]) oxydieren.

Aus aromatischen Aldehyden kann man durch einfaches Stehenlassen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur die Karbonsäuren erhalten, indem 50 % des Aldehyds sich auf Kosten der anderen Hälfte oxydieren, so daß für jedes Molekül Karbonsäure gleichzeitig ein Molekül Alkohol entsteht[4]). Aliphatische Aldehyde verharzen meist.

Außerordentlich leicht und glatt gelingt die Oxydation von Aldehyden zu Säuren mit Hilfe der Salze des Nitrohydroxylamins $NO_2 \cdot NH \cdot OH$ (das wie ein Additionsprodukt von salpetriger Säure an „Nitroxyl" HNO_2, NOH reagiert). Man erhält durch Addition von „Nitroxyl" an die Aldehyde Hydroxamsäuren

$$R \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} \longrightarrow R \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NHOH \end{matrix} = R \cdot C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow NOH \end{matrix},$$

die sich mit verdünnten Mineralsäuren oder unter Umständen mit salpetriger Säure leicht in Karbonsäuren überführen lassen.

Zur **Darstellung der Anissäure**[5]) fügt man zur wäßrigen Lösung von 1 Mol. des Natriumsalzes des Nitrohydroxylamins 1 Mol. Anisaldehyd, erhitzt auf 50—60° und schüttelt bis zur völligen Lösung des Aldehyds, behandelt mit überschüssigem Bariumchlorid und zersetzt das abfiltrierte Bariumsalz der Hydroxamsäure in wenig Wasser unter Verwendung von Methylorange mit verdünnter Salzsäure. Die ausgeätherte Hydroxamsäure wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Sehr empfindliche Aldehyde oxydiert man mit alkalischer Silbernitratlösung.

Da die Aldehydgruppe wesentlich leichter oxydiert wird als die Hydroxylgruppe, kann man Oxyaldehyde ziemlich glatt zu Oxysäuren oxydieren. Diese Reaktion hat für die Chemie der Zuckerarten große Bedeutung gewonnen. Sie erlaubt, alle Aldosen in die zugehörigen Polyoxykarbonsäuren überzuführen.

Für diesen Zweck hat sich speziell in der Zuckergruppe[6]) Brom

---

[1]) Krafft, B. 15, 1717 (1882). [2]) R. Meyer, A. 219, 244 (1883).

[3]) Wallach, B. 5, 256 (1872).

[4]) R. Meyer. B. 14, 2394 (1881); s. auch Raikow und Raschtanow, Oesterr. Chem. Ztg. 5, 169, C. 1902, I 1212; Kohn und Trantom, PChS. 15, 194, C. 1899, II 1111.

[5]) Angeli, Angelico und Fanara, G. 30, I 593 (1900); 31, II 26 (1901); 33, I 239, 296 (1903); 34, I 56 (1904).

[6]) Kiliani, B. 17, 1298 (1884); 19, 3029 (1886); E. Fischer und Meyer, B. 22 361, 1941 (1889); E. Fischer und Hirschberger, B. 22, 3219 (1889); Ruff, B. 32, 227 (1899); Schnelle und Tollens, A. 271, 74 (1892).

als Oxydationsmittel bewährt, das unter Umständen durch Chlor[1]) ersetzt worden ist (s. 2. Band S. 25).

Über die Oxydation der Aldosen zu zweibasischen Säuren s. 2. Band S. 22.

Auch Aminoaldehyde kann man mit Brom oder ammoniakalischer Silberlösung zu Aminosäuren oxydieren (s. 2. Band S. 26).

Noch besser als die direkte Oxydation des Aldehyds zur Säure ist oft der indirekte Weg: Aldehyd → Aldoxim → Nitril → Säure (s. z. B. die Darstellung der Geraniumsäure aus Zitral 2. Band S. 25).

4. Einführung der Karboxylgruppe durch Oxydation einer Methylgruppe oder anderer Seitenketten.

(Ausführliche Angaben über derartige Oxydationen finden sich in dem Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer 2. Band S. 9 ff.)

Da die primären Alkohole und Aldehyde, die selbst als Oxydationsprodukte der Methylgruppe aufzufassen sind, bei weiterer Oxydation Karbonsäuren liefern, so muß man auch durch direkte, vollständige Oxydation von Methylgruppen zu Karboxylgruppen kommen. In der aliphatischen Reihe läßt sich jedoch diese Oxydation meist nicht praktisch durchführen (s. jedoch S. 522), weil die Oxydationsmittel, die die Methylgruppe überhaupt angreifen, fast immer eine tiefgehende Spaltung des Moleküls bewirken. (Näheres s. Stoermer: Oxydation, S. 9.) Da jedoch aromatische Kerne gegen oxydative Eingriffe sehr widerstandsfähig sind, kann man in aromatischen Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten letztere fast immer oxydieren. Auch wenn die Seitenkette keine Methylgruppe, sondern ein längerer Alkylrest ist, entsteht infolge der Spaltbarkeit aliphatischer Komplexe als Oxydationsprodukt fast immer nur eine direkt am Kern stehende Karboxylgruppe[2]). Sind gleichzeitig Methylgruppen und längere Seitenketten vorhanden, so werden die längeren Seitenketten häufig zuerst oxydiert, und zwar verzweigte Ketten leichter als normale[3]); so liefern m- und p-Cymol (Methylisopropylbenzol) die beiden Toluylsäuren (Methylbenzoesäuren)[4]), jedoch kommt auch das Gegenteil vor, wie die Oxydation von m- und p-Isobutyltoluol zu den entsprechenden Isobutylbenzoesäuren[5]) zeigt.

Auch Seitenketten, welche in mehrkernigen aromatischen Komplexen, z. B. im Naphtalin[6]), stehen, lassen sich im allgemeinen aboxydieren, doch tritt hier immerhin ziemlich leicht die oxydative Spaltung eines Ringes ein[7]) (s. S. 522). Ähnliches gilt von Seitenketten in heterozyklischen mehrkernigen Komplexen[8]), während sich z. B. das Pyridin und andere einkernige Heteroringe ganz wie das Benzol verhalten (vgl. 2. Band S. 14).

Die **gebräuchlichsten Oxydationsmittel** für den vorliegenden Fall sind **Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat.**

[1]) Hlasiwetz und Habermann, A. 155, 123 (1870).
[2]) S. jedoch Effront, B. 17, 2331 (1884); ferner D.R.P. 21162; Frdl. I, 28.
[3]) S. z. B. R. Meyer, B. 11, 1283 (1878).
[4]) Noad, A. 63, 289 (1847); Leeds, B. 14, 484 (1881).
[5]) Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1723 (1886); s. auch Widman und Bladin, B. 19, 584 (1886).
[6]) Ciamician, B. 11, 272 (1878).
[7]) Guzzi und Grassi-Cristaldi, G. 22, I 44 (1892).
[8]) Literatur siehe v. Miller, B. 24, 1900 (1891).

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so bewirkt Salpetersäure meist nur eine teilweise (s. S. 521), Chromsäuregemisch dagegen die vollständige Oxydation, doch hängt dies auch von der gegenseitigen Stellung der Seitenketten ab. Namentlich werden die o-Isomeren von Chromsäure entweder gar nicht angegriffen oder vollständig zerstört, wohl aber gelingt hier die Oxydation mit Kaliumpermanganat[1]). Seitenketten in p-Stellung werden leichter oxydiert als solche in m-Stellung. Salpetersäure oxydiert alle Arten von Seitenketten, wirkt aber nebenher sehr oft nitrierend (s. 2. Band S. 12).

Ist nur eine oxydierbare Seitenkette vorhanden, so wird die Oxydierbarkeit derselben auch durch andere Substituenten beeinflußt. Eine in o-Stellung stehende negative Gruppe scheint die Oxydierbarkeit durch Chromsäure zu verhindern. Ferrizyankalium[2]) wiederum, das sonst kaum gebraucht wird, sowie Kaliummanganat[3]) erweisen sich als besonders für derartige o-substituierte Verbindungen geeignet.

In den übrigen Fällen oxydiert man meist mit Chromsäureanhydrid in Eisessig oder mit „Chromsäuregemisch“ (Kaliumbichromat und Schwefelsäure). Salpetersäure wird zur möglichsten Vermeidung ihrer nitrierenden Wirkung verdünnt.

Wählt man als Oxydationsmittel **kristallisierte Chromsäure** (CrO_3), so wendet man fast immer die berechnete Menge derselben an und arbeitet in Eisessiglösung. Entweder löst man das Ausgangsmaterial in Eisessig und läßt eine gleiche Lösung von CrO_3 allmählich zufließen[4]) oder man sorgt dafür, daß sich das Oxydationsmittel erst allmählich löst, indem die auf einem Platinkonus in einer Verengung des Kolbenhalses liegende Chromsäure von den siedenden Eisessigdämpfen getroffen oder in einem aufgesetzten Trichter nach und nach mit Eisessig übergossen[5]) wird. Auf diese Weise stellt man 3,4-Dibrombenzoesäure[6]) aus 3,4-Dibromtoluol (oder rohem Dibromtoluol) dar.

Chromsäure kann aber auch in anderen Lösungsmitteln benutzt werden.

So stellt man **p-Nitrobenzoesäure**[7]) dar, indem man 50 g p-Nitrotoluol mit einer Lösung von 250 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure und 450 g Wasser 18 Stunden am Rückflußkühler kocht.

Sehr viel häufiger als reine Chromsäure wird das sogenannte Chromsäuregemisch benutzt (40 Teile Kalium- oder noch besser Natriumbichromat und 55 Teile konzentrierter Schwefelsäure, die etwa mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wird).

Man stellt **p-Brombenzoesäure**[8]) dar, indem man 150 g p-Bromtoluol mit 400 g Kaliumbichromat, 500 g Schwefelsäure und dem doppelten Volumen Wasser zwölf Stunden lang kocht.

Daß man in ganz analoger Weise auch längere Seitenketten aboxydiert, zeigt die Darstellung der Anissäure (p-Methoxybenzoesäure)[9]) aus Anethol, dem Hauptbestandteil des Anisöls.

$$\underset{\text{Anethol}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH_3} \rightarrow \underset{\text{Anissäure}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH}$$

---

1) S. Weith, B. 7, 1057 (1857).

2) Noyes, B. 16, 52, 2296 (1883); Am. 8, 178, (1886), 11, 161 (1889); Wroblewsky, B. 15, 1021 (1882). 3) Fahlberg und List, B. 21, 243 (1888).

4) Hammarsten, B. 14, 71 (1881). 5) Kolbe, J. pr. [2] 30, 469 (1884).

6) Hübner, B. 8, 560 (1875); Neville und Winther, B. 13, 970 (1880).

7) Schlosser und Skraup, M. 2, 519 (1881).

8) Jackson und Rolfe, Am. 9, 84 (1887); Errera, G. 17, 213 (1887).

9) Ladenburg und Fitz, A. 141, 248 (1867).

Darstellung von Anissäure. Man gießt 1 Teil Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Teilen Kaliumbichromat in 10 Teilen Schwefelsäure und 20 Teilen Wasser. Die Reaktion beginnt sogleich und dauert nur einige Minuten. Nach dem Erkalten wird die Säure abfiltriert und durch Umfällen aus Ammoniak gereinigt.

Während dies Beispiel zeigt, daß die Methoxygruppe die Oxydation einer Seitenkette nicht stört, kann man Verbindungen mit freiem Phenolhydroxyl auf diese Weise nicht oxydieren. Diese Oxydation geschah früher durch Schmelzen mit Kali[1]), jedoch mit mäßigem Erfolg (s. 2. Band S. 13). Jetzt schützt man zweckmäßiger das freie Hydroxyl und oxydiert mit Permanganat, wofür sogleich ein Beispiel gegeben werden wird (S. 520). Überhaupt ist das Kaliumpermanganat (oder auch Kaliummanganat) ein vorzügliches und vielgebrauchtes Oxydationsmittel zur Schaffung von Karboxylgruppen. Eine wichtige Verwendung findet es zur Oxydation von o-substituierten Verbindungen (vgl. S. 518).

o-Nitrobenzoesäure[2]) stellt man dar, indem man 500 g Nitrotoluol einen Tag mit 750 g Kaliumpermanganat in 25 l Wasser und noch einen Tag nach erneutem Zusatz von 750 g Permanganat in 25 l Wasser am Rückflußkühler kocht. Das unveränderte Nitrotoluol wird mit Dampf abgeblasen und die Lösung filtriert, eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Ganz ebenso kann man auch p-Nitrotoluol, p-Chlortoluol u. a. m. mit $2^1/_2$ Mol. Permanganat oxydieren[3]). Die Ausbeuten sind gut.

Ebenso wie Phenolhydroxyle sind auch freie Aminogruppen bei der Oxydation störend. Dagegen gelingt die Oxydation mit neutraler Kaliumpermanganatlösung, wenn man die Aminogruppe durch Acylierung schützt.

So kann man Acet-o-toluidid mit einer Ausbeute von 75—85 % zu **Acetanthranilsäure**[4]) oxydieren, wenn man durch Zusatz von Magnesiumsulfat das auftretende Alkali unschädlich macht (s. 2. Band S. 12).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\ COOH\end{matrix}\right.$$

Sekundäre Aminogruppen kann man durch Nitrosieruug[5]) schützen.

Ist das Ausgangsmaterial bereits saurer Natur, so empfiehlt es sich der besseren Lösung wegen von vornherein, in alkalischer Lösung zu arbeiten.

Darstellung von Terephtalsäure. Löst man 5 g o- oder p-Toluylsäure in einer Lösung von 3 g NaOH in 250 ccm Wasser und versetzt auf dem Wasserbade so lange mit $^0/_0$iger Permanganatsösung, bis dieselbe nach längerem Erhitzen nicht mehr entfärbt wird, so erhält man nach Zerstörung des Überschusses durch Alkoholzusatz durch Filtrieren und Ansäuern Phtalsäure bez. Terephtalsäure[6]) in einer Ausbeute von ca. 90 %.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$$

In ganz analoger Weise kann man die Terephtalsäure[7]) und die Isophtalsäure[8]) auch direkt aus **p- oder m-Xylol darstellen.**

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$$

---

[1]) Jacobsen, B. 11, 374, 573 (1878).
[2]) Monnet, Reverdin und Nölting, B. 12, 443 (1879).
[3]) Michael und Norton, B. 10, 580 (1877); Ullmann, Am. 16, 533 (1894).
[4]) D.R.P. 94629; Frdl. IV, 146; s. auch Bedson und King, J. B. 1880, 841.
[5]) D.R.P. 121287, Frdl. VI, 540; Vorländer, B. 34, 1642 (1901).
[6]) Weith, B. 7, 1058 (1874). [7]) Baeyer, A. 245, 139 (1888).
[8]) Fittig und Velguth, A. 148, 11 (1868).

Es wurde vorher (S. 519) bereits darauf hingewiesen, daß die Oxydatio der homologen Phenole zu Phenolkarbonsäuren früher große Schwierigkeite machte. Diese Schwierigkeit ließ sich dadurch überwinden, daß man di Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure verestert, was sehr be quem möglich ist.

Darstellung von p-Oxybenzoesäure[1] in fast theoretischer Ausbeut Durch Eintragen von Kaliumpyrosulfat in die 60—70° heiße konzentrierte Lösung von p-Kres wird letzteres in das Kaliumsalz der Kresolschwefelsäure übergeführt. Dies wird mit de gleichen Gewicht Kaliumhydroxyd in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbad etwa mehr als die berechnete Menge Permanganat in 4%iger Lösung zugegeben. Nachdem mi Alkohol der Permanganatüberschuß zerstört ist, wird heiß filtriert und angesäuert. Die Säur fällt zum Teil aus; der Rest wird ausgeäthert.

Natürlich kann man die Hydroxylgruppe auch durch Alkylierung[2] schützen (vgl. S. 518).

Daß die Oxydation solcher Seitenketten, zu denen in o-Stellung ein nega tiver Substituent vorhanden ist, mit den üblichen Oxydationsmitteln nicht aus führbar ist, wurde schon erwähnt (S. 518), ebenso, daß sich in solchen Fälle das rote Blutlaugensalz und Kaliumpermanganat als brauchbar erwiesen haben

Darstellung von o-Sulfamidbenzoesäure. Die wegen ihres Zusammenhangs mi dem Saccharin so wichtige o-Sulfamidbenzoesäure[3]) wurde zuerst so dargestell daß je 3 g o-Toluolsulfamid mit 75 g Ferrizyankalium, 30 g Kaliumhydrat und 300 g Wasse gekocht wurden. Sehr viel besser, mit fast theoretischer Ausbeute, gelingt die Oxydatio des o-Toluolsulfamids mit alkalischem Kaliummanganat[4]). Letzteres wird durch Zusammen schmelzen von zwei Teilen Kaliumhydroxyd mit einem Teil Braunstein und Lösen in Wasse erhalten. Der Manganatgehalt der Lösung wird mit Oxalsäure titriert. Das o-Toluolsulfami wird mit überschüssiger Manganatlösung einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nac Beendigung der Oxydation (d. h. wenn das aus einer Probe isolierte Produkt völlig soda löslich ist) wird fast neutralisiert, von Braunstein abfiltriert, eingedampft, angesäuert un ausgeäthert.

Salpetersäure wird man ihrer nitrierenden Wirkung wegen als Oxydationsmittel tunlichst vermeiden. Für di gleich noch näher zu besprechenden Fälle, wo sie unentbehrlich erscheint, muß man die Nitrierwirkung durch Verdünnung auf das Mindestmaß zu beschränke suchen.

In Fällen, in denen das Ausgangsmaterial bereits nitriert war und da durch die Gefahr weiterer Nitrierung fortfiel, hat man auch Salpetersäure, und zuweilen sogar in hoher Konzentration, mit Erfolg verwendet.

So hat man die drei möglichen **Dinitrophtalsäuren**[5]) aus den Dinitroxylolen durch Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Salpetersäure (D. 1,5) auf 140—170° und **2,4,6-Tri nitrobenzoesäure**[6]) aus 2,4,6-Trinitrotoluol sogar mit fünf Teilen starker Salpetersäure und zehn Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei 150—200° dargestellt.

In der Technik scheint auch die elektrolytische[7]) Oxydation rationell durchführbar zu sein, doch dürfte diese Methode für das Laboratorium vorläufig noch wenig in Betracht kommen.

Eine spezielle Oxydationsmethode, die aber auch mehr für die Technik als für das Laboratorium von Wert ist, beruht darauf, daß man

---

[1]) Heymann und Königs, B. 19, 705 (1886).
[2]) S. z. B. Ach und Knorr, B. 36, 3067 (1903).
[3]) Noyes, Am. 8, 178 (1886); s. auch B. 16, 52, 2296 (1883); Am. 11, 161 (1889).
[4]) Fahlberg und List, B. 21, 243 (1888).
[5]) Haeußermann und Martz, B. 26, 2982 (1893).
[6]) D.R.P. 77559; Frdl. IV, 34.
[7]) D.R.P. 117129; C. 1901, I, 285; Frdl. VI, 110.

ie Methylgruppe erschöpfend chloriert und dann nach den üblichen Methoden, B. durch Erhitzen mit Kalkmilch, die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt (vgl. S. 489). So gewinnt man technisch Benzoesäure[1]) aus Toluol.

Daß man durch gleichzeitige Oxydation mehrerer Seitenketten mehrbasische Säuren erhält, geht aus dem Gesagten zur Genüge hervor. Bezüglich der Methoden ist dem schon Angeführten (vgl. S. 517) nichts Neues zuzufügen.

Will man dagegen von den vorhandenen Seitenketten nur einen Teil[2]) oxydieren, so scheint man bisher fast ausschließlich auf die Salpetersäure angewiesen zu sein. Hier ist der Erfolg in außerordentlich hohem Maße von dem Ausprobieren der richtigen Konzentration abhängig.

Darstellung von Tetramethylbenzoesäure. Kocht man 10 g Pentamethylbenzol . 30 g Benzol mit 1 kg Salpetersäure (1 Vol. Säure von der D. 1,4 mit 5 Vol. Wasser) wa 60 Stunden am Rückflußkühler, so entsteht Tetramethylbenzoesäure[3]). Die Reinigung on gleichzeitig gebildeten Nitroverbindungen geschieht so, daß man alle sauren Produkte aus m Benzol in Ammoniumkarbonatlösung hineinschüttelt, dann die Nitrokörper zu Aminorbindungen reduziert und die Tetramethylbenzoesäure aus salzsaurer Lösung mit Wasserampf abbläst. Verdünntere Salpetersäure liefert untrennbare Säuregemische, starke dagegen trierte Kohlenwasserstoffe.

Von der Regel (vgl. S. 517), daß längere Seitenketten stets völlig zu Karboxylgruppen aboxydiert werden, gibt es einige Ausnahmen.

Merkwürdig ist es, daß man Benzylidenaceton mit Natriumhypobromit ganz glatt zu Zimtsäure[4]) oxydieren kann.

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO\,CH_3 + 3\,NaOBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COONa + CHBr_3 + 2\,NaOH.$$

Darstellung von Zimtsäure. 15 Teile Benzylidenaceton werden mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4 %iger Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, bis in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann.

Darstellung von o-Nitrozimtsäure. Analog kann man 20 Teile o-Nitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen 3 %iger Natriumhypochloritlösung quantitativ zu o-Nitrozimtsäure oxydieren.

Die wichtigste derartiger Reaktionen ist die Oxydation der Arylmethylketone vom Typus des Acetophenons zu α-Ketosäuren[5]). Diese Reaktion, die in der aliphatischen Reihe nur ausnahmsweise stattfindet (vgl. S. 525), bildet für aromatische α-Ketosäuren meist die bequemste Darstellung (vgl. S. 512), da die betreffenden Ketone durch die Friedel-Craftssche Synthese sehr bequem zugänglich sind. Die Oxydation geht jedoch auch hier sehr leicht weiter zur völligen Aboxydation, und man kann die (unvorsichtige) Oxydation derartiger Ketone auch sehr vorteilhaft zur Darstellung gewöhnlicher Kernkarbon-

---

[1]) Lunge und Petri, B. 10, 1275 (1877); Jacobsen, J. 1881, 1272; Schultze, D.R.P. 82927; Frdl. IV, 143; B. 28, Ref. 879 (1895).

[2]) Reuter, B. 17, 2028 (1884); Brückner, B. 9, 405 (1876); Fittig, A. 141, 4 (1867); Jacobsen, B. 15, 1855 (1882). [3]) Gottschalk, B. 20, 3287 (1887).

[4]) D.R.P. 21162; Frdl. I, 28; vgl. auch Einhorn und Gernsheim, A. 284, 7 (1894).

[5]) Claus und Schüler, B. 18, 1857 (1885); 19, 230, 3182 (1886); J. pr. [2] 41, 396, 3 (1890); 42, 508 (1890); 43, 138 (1891); 44, 77 (1891); 45, 377 (1892), 46, 474 (1892); 47, 0 (1893); Buchka, Irish, B. 20, 386, 1762 (1887); Widman, B. 21, 2230 (1888); Glücksmann, M. 11, 246 (1890); V. Meyer, B. 29, 846 (1896); 30, 1273 (1897), A. 264, 9, 147 (1891); v. Scherpenzeel, R. 19, 377 (1901), 20, 328 (1901). Über eine eigentige Umwandlung von fettaromatischen Ketonen in Säureamide s. Wittgerodt, J. pr. [2] , 183, 192 (1909).

säuren benutzen. Ist die o-Stellung zur Ketogruppe durch einen Alkylre besetzt, so tritt diese zweite Phase der Oxydation anscheinend viel schwerer ei

Zur **Darstellung von α-Ketosäuren** oxydiert man stets unter Eiskühlung mit alkal scher Permanganatlösung. Darstellung von Benzoylameisensäure [1]) s. 2. Band: S.

Zuweilen scheint es auch praktisch zu sein, die Methylketone zunäch mit Brom in Schwefelkohlenstoff in Brommethylketone [2]) umzuwandeln un diese mit Permanganat zu oxydieren. Bei aliphatischen Ketonen läßt sich dies Oxydation ohne Zerfall des Moleküls ausführen, wenn das eine der Karbony gruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthält (vgl. S. 525).

$$\underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Trimethylbrenztraubensäure}}{(CH_3)_3 \cdot C \cdot COOH}$$

Darstellung von Trimethylbrenztraubensäure. 20 g unter Wasser befindliche Pinakolin liefern bei der Oxydation mit einer Lösung von 60 g Permanganat und 20 g Natro in 2 l Wasser Trimethylbrenztraubensäure [3]). Die filtrierte Lösung wird neu tralisiert, eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Analog entsteht **Pinoylameisensäure** aus Pinonsäure.

Zur **Darstellung von Kernkarbonsäuren** [5]), also z. B. im obigen Fall von **Benzoe säure,** braucht man in den meisten Fällen nur das oben angegebene Alkali fortzulassen un ohne Kühlung zu oxydieren. Bei den o-substituierten Ketonen (vgl. oben) erwärmt man m neutraler oder angesäuerter Permanganatlösung oder auch mit verdünnter Salpetersäur Natürlich können hierbei eventuell andere Seitenketten mit oxydiert werden.

Über die Oxydation von Phenylresten zu Karboxyl s. 2. Band S. 96.

Ketogruppen, die zwischen zwei aromatischen Kernen stehen, sind seh beständig gegen oxydative Eingriffe; infolgedessen kann man Diarylketone mi Seitenketten sehr glatt zu **Ketosäuren** oxydieren und bei Kohlenwasserstoffe von entsprechender Struktur auch Ketogruppe und Karboxylgruppe in eine einzigen Oxydation erzeugen.

Darstellung von p-Benzoylbenzoesäure. p-Benzoylbenzoesäure (Benzo phenon-p-Karbonsäure) läßt sich sowohl aus Benzyltoluol [6]) als auch aus Phenyl tolylketon [7]) in üblicher Weise, z. B. mit Chromsäuregemisch, darstellen.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Eine besondere Kategorie von Seitenkettenoxydationen bildet die Oxy dation kondensierter mehrkerniger Komplexe, die unter Auf spaltung des einen Ringes zu o-Dikarbonsäuren führt (vgl. 2. Band S. 97 ff.).

Das wichtigste Beispiel hierfür ist die **technische Gewinnung der Phtalsäur aus Naphtalin.**

COOH

COOH

Das zweckmäßigste Verfahren [8]) ist, das Naphtalin mit 15 Teilen starker Schwefelsäure un einem halben Teil Quecksilbersulfat auf über 300° zu erhitzen, doch können auch ander Oxydationsmittel [9]) mit Ausnahme von Chromsäure (vgl. S. 518) verwendet werden.

---

[1]) Glücksmann, M. 11, 246 (1890). [2]) Verley, Bl. [3] 17, 912 (1897).

[3]) Glücksmann, M. 10, 771 (1889).

[4]) Ertschikowsky, B. 32, 2079 Anm. (1899); s. auch Baeyer, B. 29, 1912 (1896

[5]) Z. B. Claus und Fickert, B. 19, 3182 (1886) und in anderen Arbeiten vo Claus: s. S. 521 Fußnote 5.

[6]) Plaskuda und Zincke, B. 6, 907 (1873), 7, 987 (1874); s. auch Behr un Dorp, B. 7, 17 (1874); Senff, A. 220, 236 (1883).

[7]) Zincke, A. 161, 98 (1872). [8]) D.R.P. 91202; C. 97, I 1040.

[9]) S. z. B. D.R.P. 86914, D.R.P. 79693; Frdl. IV, 162, 163.

Natürlich können auch höherbasische Säuren so dargestellt werden. Die equemste **Darstellung der Hemimellithsäure** (Benzol-1,2,3-Dikarbonäure) ist z. B. eine doppelte derartige Oxydation des Acenaphtens[1].

CH₂—CH₂ → HOOC COOH → COOH —COOH —COOH

Acenaphten Naphtalsäure Hemimellithsäure

Über die Ausführung dieser Oxydationen läßt sich prinzipiell nichts Neues sagen. Bei em eben gewählten Beispiel wird die erste Oxydation durch Kochen mit Eisessig und atriumbichromat, die zweite mit Kaliumpermanganat ausgeführt.

Sind gleichzeitig homozyklische und heterozyklische Kerne vorhanden, so werden, besonders in alkalischer Lö-ung, gewöhnlich die ersteren aufgespalten (vgl. 2. Band S. 99 nd 103).

Chinolin → HOOC HOOC N

Chinolin Pyridindikarbonsäure (Chinolinsäure)

Pyridin-$\alpha\beta$-dikarbonsäure (Chinolinsäure)[2] stellt man dar, indem man Chinolin einer Lösung von ungefähr ebensoviel Kaliumhydroxyd in Wasser suspendiert und während s Siedens am Rückflußkühler so lange allmählich Permanganatlösung zugießt, bis sich im ühler kein Öl mehr zeigt (10—12 Stunden, ca. 9 g Permanganat für jedes Gramm Base). ach dem Erkalten wird filtriert, mit Salpetersäure neutralisiert, eingeengt, vom auskristallierten Salpeter abfiltriert, durch Zusatz von Kalziumnitrat die Oxalsäure gefällt und nach neutem Einengen die Chinolinsäure als Bleisalz gefällt.

Phenylpyridin liefert je nach der Art des Oxydationsmittels Pyridinkaronsäure[3]) oder Benzoesäure[4]) (vgl. 2. Band S. 96 und 103).

Auch bei der Oxydation mehrkerniger Verbindungen issen sich unter geeigneten Umständen **α-Ketosäuren** isoeren, die ja relativ oxydationsbeständig sind (vgl. S. 521). So kann man i der Oxydation des Naphtalins (vgl. S. 522) nach folgendem Verfahren s Zwischenprodukt Phtalonsäure[5]) darstellen.

→ CO COOH COOH (→ COOH COOH)

Phtalonsäure Phtalsäure

Darstellung der Phtalonsäure. Man kocht 100 g Naphtalin, 625 g Permanganat d 6¼ l Wasser bis zur Farblosigkeit am Rückflußkühler. Dann wird eingedampft, nach m Erkalten filtriert und nach Zusatz von 220 bis 240 g Schwefelsäure zur Trockne eindampft. Aus dem Rückstand wird mit Äther ein Gemisch von Phtalonsäure und Phtalure und aus diesem Gemisch mit kaltem Wasser die Phtalonsäure extrahiert (80—95 g sbeute).

[1]) Graebe, Gfeller und Bossel, B. 25, 653 (1892), 26, 1797 (1893).
[2]) Hoogewerff und van Dorp, R. 1, 107 (1882).
[3]) Skraup und Cobenzl, M. 4, 477 (1883).
[4]) Tschitschibabin, B. 37, 1373 (1904).
[5]) D.R.P. 79693 u. 86914; Frdl. IV, 162 u. 163; Gräbe und Truempy, B. 31,) (1898).

Ähnlich kann man durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung aus de Naphtalsäure an Stelle der vorher erwähnten Hemimellithsäure (S. 523) als Zwischenprodukt **Phenylglyoxyldikarbonsäure**[1]) erhalten.

HOOC COOH → COOH, CO, COOH, COOH (→ COOH, · COOH, · COOH)

Naphtalsäure — Phenylglyoxyldikarbonsäure — Hemimellithsäure

Über die oxydative Aufspaltung alizyklischer Ring zu Karbonsäuren s. 2. Band S. 100.

5. Darstellung von Karbonsäuren durch Oxydation verschiedener Verbindungen unter Zerfall des Moleküls.

Bei der Oxydation zahlreicher, namentlich aliphatischer Verbindungen entstehen unter Spaltung des Moleküls Karbonsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, doch verlaufen diese Vorgänge meist so kompliziert, daß sie sich nicht als Darstellungsmethoden verwenden lassen.

Abgesehen von der schon im vorigen Abschnitt besprochenen völligen Oxydation von Seitenketten aromatischer Kerne gibt es nur noch zwei Kategorien von Oxydationsspaltungen, deren Verlauf sich mit einiger Sicherheit voraussehen läßt.

a) Oxydation von Ketonen.

(Vgl. das Kapitel „Oxydation" von R. Stoermer S. 87 und 101.)

Ketone werden von Chromsäuregemisch oder anderen kräftigen Oxydationsmitteln an der Ketogruppe gespalten. Je nachdem die Karbonylgruppe an dem einen oder dem andern Alkylrest bleibt, sind zwei Möglichkeiten der Spaltung vorhanden, so daß bei unsymmetrisch gebauten Ketonen vier Spaltungsprodukte denkbar sind und auch in der Tat entstehen[2]. Zuerst wird wahrscheinlich eine neben dem Karbonyl stehende Gruppe hydroxyliert und dann das Molekül zwischen dieser und dem Karbonyl gespaltet. Vorzugsweise wird im allgemeinen diejenige Nachbargruppe hydroxyliert, die am wenigsten Wasserstoff enthält, so daß z. B. die Ketone $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH$ ziemlich glatt die Säure $R \cdot COOH$ und Essigsäure liefern.

Aus Methylpentadezylketon $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. S. 586) wird **Pentadekansäure**[3]) und analog **Myristinsäure** dargestellt. Über die Ausführung der Oxydation die mit Chromsäuregemisch oder auch mit Permanganat[4]) geschieht, ist nichts Neues zu sagen.

Bei Anwendung anderer Oxydationsmittel ist jedoch auch der Verlauf der Oxydation oft ein anderer[5]). Vgl. die Darstellung der Zimtsäure aus Benzylidenaceton S. 521.

Steht an einer der Nachbargruppen gar kein Wasserstoff mehr, so verläuft die Oxydation meist ganz einheitlich, indem das Karbonyl dann an diesen

---

[1]) Graebe und Bossel, B. 26, 1797 (1893).

[2]) Wagner, J. pr. [2] 44, 257, 300 (1891); s. auch Popow, B. 5, 38 (1872); A. 161, 285 (1872).

[3]) Krafft, B. 12, 1669, 1671 (1879).

[4]) Hercz, A. 186, 257 (1877); Wagner, J. pr. [2] 44, 304 (1891).

[5]) Tollens, A. 206, 257 (1881); vgl. 2. Band S. 88.

ertiären Rest haften bleibt. Sowohl aus der Karbonylgruppe als auch aus der abgespalteten Nachbargruppe, wenn diese primär ist, werden Karboxylgruppen. Man erhält also ein Gemisch von Säuren, und wenn diese sich leicht trennen lassen, kann das Verfahren zur Konstitutionsbestimmung (vgl. S. 503) und als Darstellungsmethode benutzt werden.

Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure entsteht Trimethylessigsäure[1]) (vgl. S. 522).

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,O = (CH_3)_3C\,COOH + CO_2 + H_2O$$

Mit alkalischem Permanganat kann man auch hier zuweilen ohne Spaltung des Moleküls zu α-Ketosäuren (s. S. 522) gelangen, wenn der Karbonylgruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom benachbart steht (wie dies bei den Arylmethylketonen stets der Fall ist)[2]).

Hierher gehört auch Überführung zyklischer Ketone in Laktone durch Sulfomonopersäure oder Ammoniumpersulfat (2. Band S. 39).

Sekundäre Alkohole, die durch Oxydation zunächst Ketone liefern, können natürlich genau so durch Oxydation gespalten werden wie die Ketone selbst. Vgl. z. B. die Darstellung der Adipinsäure aus Zyklohexanol (2. Band S. 100).

Speziell zur Bildung von Trialkylessigsäuren führt eine eigenartige Spaltung der Trialkylacetophenone vermittels Natriumamid[3]).

b) *Oxydation von ungesättigten Verbindungen.*

Bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Chromsäure oder Permanganat findet stets Spaltung an der Stelle der Doppelbindung statt (vgl. jedoch S. 521), und wenn an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen noch je ein Wasserstoffatom vorhanden war, sind die Oxydationsprodukte Karbonsäuren (oder Aldehyde). Als Darstellungsmethode ist diese Reaktion selten geeignet, doch ist sie von großem Wert für die Konstitutionsaufklärung ungesättigter Verbindungen (s. S. 593 sowie den Abschnitt „Doppelbindung“ und 2. Band S. 78 ff., 92 ff. und 101).

3. Direkte Einführung der Karboxylgruppe in andere Komplexe mit Hilfe von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und anderen Kohlensäurederivaten.

1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkalihydrat oder Alkalialkoholat.

Ätzkali addiert in der Hitze (100°) Kohlenoxyd unter Bildung von ameisensaurem Kali[4])

$$KOH + CO = HCOOK,$$

und in ganz analoger Weise liefert Natriummethylat bei 160° Natriumacetat, Natriumäthylat liefert Propionat[5]) usw.

$$RONa + CO = R \cdot COONa.$$

[1]) Friedel und Silva, B. 6, 146 (1873).
[2]) Glücksmann, M. 10, 771 (1889).
[3]) Haller und Bauer, C. r. 148, 127 (1909).
[4]) Berthelot, A. 97, 125 (1856); C. r. 41, 955 (1855).
[5]) Geuther und Froelich, A. 202, 288 (1880).

In den höheren Reihen verläuft die Reaktion jedoch so schlecht [1]), da sie als Darstellungsmethode nicht brauchbar ist.

Nur **Ameisensäure** [2]) wird auf diesem Wege technisch gewonnen, indem man feuchtes Kohlenoxyd bei 200° oder unter Druck bei niedrigerer Temperatur auf Natronkalk einwirken läßt.

2. Einwirkung von Kohlensäure auf Metallalkyle und Metallalkylhalogenide.

Die Natriumalkyle addieren Kohlensäure unter Bildung fettsaurer Salze, doch gelingt diese Reaktion nur mit Natriummethyl und Natriumäthyl, die Acetat bez. Propionat liefern [3])

$$C_2H_5 \cdot Na + CO_2 = C_2H_5 \cdot COONa.$$

Auch die Natriumverbindungen der Alkylacetylene addieren Kohlensäure. So entsteht aus Methylacetylennatrium Tetrolsäure [4]) und andere Acetylenkarbonsäuren (Alkylpropiolsäuren).

$$\underset{\text{Äthylennatrium}}{CH_3 \cdot C \equiv CNa} + CO_2 = \underset{\text{Tetrolsaures Natrium.}}{CH_3 \cdot C \equiv C \cdot COONa.}$$

Natürlich lassen sich auf diesem Wege nur solche Acetylenkarbonsäuren erhalten, in denen die dreifache Bindung benachbart zur Karboxylgruppe steht.

Darstellung von Propylacetylenkarbonsäure [5]). 8 g Propylacetylen werden mit etwas weniger als der berechneten Menge metallischen Natriums fünf Stunden auf 100° erhitzt, die so erhaltene Natriumverbindung in trockenen Äther eingetragen und so lange ein langsamer trockener Kohlensäurestrom eingeleitet, bis das Pulver in Wasser völlig löslich ist (ca. 24 Stunden). Dann wird das Salz in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Säure im Vakuum destilliert.

Technische Darstellung von Heptinkarbonsäure [6]). 1 kg Heptin wird in wasserfreiem Aether gelöst und 240 g (1 Atom) möglichst fein verteiltes Natrium zugesetzt und die Reaktion eventuell durch Erwärmen zu Ende gebracht. Dann leitet man so lange trockene Kohlensäure ein, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist, versetzt mit Eiswasser, scheidet vom Äther und säuert die wäßrige Lösung an. Die Säure wird ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

Nach dieser Methode sind mehrere derartige Acetylenkarbonsäuren erhalten worden, doch gibt es jetzt ein zweckmäßigeres Verfahren (s. S. 529).

Auch die Zinkalkyle liefern durch Kohlensäureaddition Fettsäuren [7]), doch ist dies Verfahren durch das weit bequemere und allgemeiner anwendbare Grignardsche vollkommen verdrängt worden.

Das in den letzten Jahren zu so außerordentlicher Wichtigkeit gelangte Grignardsche Verfahren beruht darauf, daß metallisches Magnesium sich in einer absolut ätherischen Lösung irgendeines Halogenalkyls R · Hal, unter Bildung

---

[1]) Looss, A. 202, 321 (1880); Poetsch, A. 218, 56 (1883); s. a. Nef. A. 318, 185 (1901); Beatty, Am. 30, 224 (1903).

[2]) Geuther, A. 202, 317 (1880); Merz und Tibiriça, B. 13, 23 (1880); D.R.P. 86419; C. 96, II, 221, Frdl. IV, 20. — Siehe auch D.R.P. 169730; C. 1906, I, 1584, Frdl. VIII, 61.

[3]) Wanklyn, A. 107, 125 (1858); 111, 234 (1859); A. Suppl. 6, 120 (1868).

[4]) Lagermark, B. 12, 853 (1879); Faworsky, J. pr. [2] 37, 417 (1888); Jocicz, Ж. 29, 90, C. 97, I, 1011; Moureu, D.R.P. 132802, C. 1902, II. 169, Frdl. VI, 1276.

[5]) Faworsky, J. pr. [2] 37, 420 (1888).

[6]) Moureu, D.R.P. 132802; C. 1902, II. 169, Frdl. VI, 1276.

[7]) Schmitt, J. pr. [2] 42, 568 (1890). Über eine eigenartige Verwendung des Quecksilberdiäthyls zur Synthese aliphatischer und aromatischer Karbonsäuren s. Schorigin, B. 41, 2717 (1908).

iner additionellen Verbindung R·Mg·Hal (mit einem Molekül Äther) auflöst.)iese Verbindung, die gar nicht isoliert zu werden braucht, sondern direkt in er ätherischen Lösung verarbeitet wird, reagiert im allgemeinen genau wie die inkalkyle und erlaubt nun, alle die früher so unbequem auszuführenden Metalllkylsynthesen ganz mühelos durchzuführen [1]). (Vgl. auch den Abschnitt „Metallrganische Verbindungen" dieses Werkes.)

Die Metallalkylhalogenide, die sich aus aliphatischen wie aus aromaschen Halogenverbindungen erhalten lassen, addieren trockene Kohlensäure

$$R \cdot Mg \cdot Hal + C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O} = R \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O\,MgHal}{\diagdown O}$$

nd die entstandenen Additionsprodukte zersetzen sich mit Wasser unter Bildung on **K a r b o n s ä u r e n** [2]) (s. a. S. 529).

$$R - C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O\,MgHal}{\diagdown O} + H_2O = R - C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown O} + Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Hal}{\diagdown OH}$$

Die seit ihrer Auffindung schon für eine große Reihe von Synthesen sonst schwierig ·hältlicher aliphatischer und aromatischer Karbonsäuren benutzte Methode ist sehr bequem ıd liefert in vielen Fällen vorzügliche Ausbeuten. Ihr Gelingen hängt in erster Linie von er a b s o l u t t r o c k e n e n B e s c h a f f e n h e i t a l l e r v e r w e n d e t e n M a t e r i a l i e n u n d efäße ab.

Die Lösung des Magnesiums und damit die Bildung des Alkylmagnesiumhalogenids eht bei den einfacheren Halogenverbindungen gewöhnlich leicht bei Siedetemperatur des thers vor sich. Bei komplizierteren Verbindungen muß man diese Reaktion durch Katalytoren, wie Äthylmagnesiumbromid [3]) oder Jod [4]), unterstützen, oder man „aktiviert" das agnesium durch Vorbehandlung mit Joddämpfen [5]).

Zur **Darstellung von Benzoësäure** [6]) werden 2,4 g Magnesiumspäne unter Zusatz n einem Körnchen Jod mit einer Mischung von 20,4 g Jodbenzol und 40 ccm absolutem ther am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit auch nach Entfernung der Wärmequelle ı Sieden bleibt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat und der größte Teil des Magneums in Lösung gegangen ist, kocht man noch eine halbe Stunde, kühlt mit Eiswasser ab ıd leitet durch die erhaltene Lösung unter Kühlung zwei bis drei Stunden lang einen äßigen Strom trockener Kohlensäure. Dann versetzt man die Reaktionsmasse mit Eisückchen und fügt ein Gemisch von 15 ccm starker Salzsäure mit ebensoviel Wasser zu. ie Benzoesäure wird ausgeäthert und durch Umfällen aus alkalischer Lösung gereinigt. Ausbeute 10—11 g.) Weniger einfach und darum mit wesentlich schlechterer Ausbeute veruft diese Synthese bei Anwendung von Brombenzol [7]).

Darstellung von Triphenylessigsäure [8]). 10 g reines Triphenylchlormethan wird it 1 g Jod in absolutem Äther gelöst und mit 2 g Magnesium zum gelinden Sieden ertzt, während man trockene Kohlensäure einleitet und hin und wieder den abgeblasenen ther ersetzt. Nach ca. drei Stunden, wenn das rote lösliche Zwischenprodukt verschwunden ıd die Flüssigkeit von einem hellgelben Niederschlag erfüllt ist, schüttelt man mit 60 ccm asser gut durch, versetzt allmählich in einer Schale mit 40 ccm starker Salzsäure und ɔcht fünf Minuten lang. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Säure wird aus Alkali umgellt. (Ausbeute 83 % der Theorie = 8,5 g.)

Um bei dieser neuen wichtigen Methode den Umfang ihrer Verwendbareit anzudeuten, soll kurz angegeben werden, welche Säuren auf diesem Wege

---

[1]) Grignard, Ann. de l'Université de Lyon. Neue Serie. 1901, Heft 6, 1; C. 1901, . 622; A. ch. [7] 24, 435.
[2]) Grignard, l. c.; Houben und Kesselkaul, B. 35, 2519, 3695 (1902).
[3]) Ehrlich und Sachs, B. 36, 4296 (1903). [4]) Grignard, C. r. 132, 1182 (1901).
[5]) Baeyer, B. 38, 2759 (1905). [6]) Zelinsky, B. 35, 2692 (1902).
[7]) Schroeter, B. 36, 3005 (1903); Houben und Kesselkaul, B. 35, 2519 (1902).
[8]) Schmidlin, B. 39, 636 (1906).

bisher gewonnen worden sind. Besser verläuft die Synthese häufig noch unter Benutzung von Chlorkohlensäureester (s. S. 529).

Fettsäuren[1]**:** Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure, Isokapronsäure und Heptylsäure.

Arylfettsäuren[2]**:** Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Phenylbuttersäure und Triphenylessigsäure.

Aromatische Kernkarbonsäuren[3]**:** Benzoesäure und Naphthoesäure, Brombenzoesäure und Bromnaphthoesäure.

Hydroaromatische Säuren[4]**:** Hexahydrobenzoesäure, Hexahydro- o-, -m- und -p-toluylsäure, Hexahydro-m-xylylsäure, 1-Methylzyklohexan-1-karbonsäure, Hexahydrophenylessigsäure, Zyklopentankarbonsäure, Methylzyklopentankarbonsäure, Zykloheptankarbonsäure, Menthankarbonsäure, Kampfankarbonsäure, Kampfokarbonsäure, Hydropinenkarbonsäure und Bornylkarbonsäure.

Phenolätherkarbonsäuren[5]**:** Anissäure, p-Äthoxybenzoesäure, Methoxy-, Äthoxy- und Propyloxy-2-naphthoesäure.

Zweibasische Säuren[6]**:** Pimelinsäure und Dekamethylendikarbonsäure, Terephtalsäure.

Ungesättigte Säuren[7]**:** Die meisten ungesättigten Halogenverbindungen scheinen abnorm zu reagieren, doch liefert Allylbromid: Vinylessigsäure, Methylbromstyrol: β-Methylzimtsäure usw.

Aromatische Aminosäuren[8]**.** Läßt man auf Magnesiumalkylhalogenide sekundäre Arylamine einwirken, so entstehen unter Entwicklung des betreffenden aliphatischen Kohlenwasserstoffes Arylaminomagnesiumjodide:

$$CH_3 \cdot Mg \cdot J + HN\langle{}^{R}_{Ar} = {}^{R}_{Ar}\rangle N \cdot MgJ + CH_4$$

Letztere absorbieren Kohlensäure unter Bildung arylkarbaminosaurer Salze:

$$Ar \cdot NR \cdot MgJ + C\langle{}^{O}_{O} = Ar \cdot NR \cdot C\langle{}^{OMgJ}_{O}$$

Diese lagern sich beim Erhitzen in analoger Weise um, wie die phenylkohlensauren Salze, und liefern p- und anscheinend auch o-Aminobenzoesäuren:

$$C_6H_5 \cdot NR - COOMgJ \longrightarrow JMgOOC\langle C_6H_4\rangle NHR \longrightarrow HOOC\langle C_6H_4\rangle NHR$$

Auf diese Weise wird aus Methylanilin p-Methylaminobenzoesäure und anscheinend auch die o-Säure erhalten. Wie weit sich diese Synthese verallgemeinern läßt, ist noch nicht zu sagen.

Dithiosäuren und Thiolsäuren. Indem die Organomagnesiumsalze Schwefelkohlenstoff genau so addieren wie Kohlensäure, entstehen die unbeständigen Dithio- oder Karbithiosäuren[9] $R \cdot C\langle{}^{S}_{SH}$.

---

[1]) Grignard, s. S. 527, Fußnote 1; Houben und Kesselkaul, B. 35, 2519 (1902); Zelinsky, D.R.P. 151880; C. 1904, II. 70; Frdl. VII, 41.

[2]) Grignard, C. r. 138, 1048 (1904); Zelinsky, B. 35, 2692 (1902); Houben und Kesselkaul, B. 35, 2519 (1902); Schmidlin, B. 39, 628 (1906).

[3]) Houben und Kesselkaul, B. 35, 2519 (1902); Zelinsky, B. 35, 2692 (1902); Acree, B. 37, 625 (1904); s. a. Schroeter, B. 36, 3005 (1903); Houben, B. 38, 3796 (1905).

[4]) Zelinsky, B. 35, 2687, 4415 (1902); 36, 208 (1903); 41, 2627 (1908); Houben und Kesselkaul, B. 35, 3695 (1902); Brühl, B. 36, 668, 4272 (1903); Malmgren, ibid. 2608; Gutt, B. 40, 2061 (1907); s. a. D.R.P. 151880; C. 1904, II, 70; Frdl. VII, 41; Houben, B. 38, 3796 (1905).

[5]) Bodroux, C. r. 136, 377, 617 (1903); Bl. [3] 31, 30 (1904).

[6]) Grignard und Vignon, C. r. 144, 1358 (1907); Houben, B. 38, 3796 (1905).

[7]) Houben, B. 36, 2897 (1903); Tiffeneau, C. r. 138, 985.

[8]) Houben, B. 37, 3978 (1904); s. a. Meunier, C. r. 136, 758 (1905).

[9]) Houben, Kesselkaul und Pohl, B. 35, 3696 (1902); 39, 3219, 3503 (1906); 40, 1303 (1907).

In gleicher Weise entstehen unter Absorption von Kohlenoxysulfid **Thiolsäuren**[1]), die scheinbar sehr gute Acylierungsmittel darstellen. Aus 1,2 g Magnesium, etwas Jod und 9,5 g o-Tolylbromid in 25 g Äther wurde mit Kohlenoxysulfid die Thiol-o-Toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\langle^{O}_{SH}$ in einer Ausbeute von 73 % der Theorie und analog Thiolpropionsäure, Thiolbenzoesäure und Thiol-p-Toluylsäure erhalten.

3. Einwirkung von Chlorkohlensäureester und von neutralem Kohlensäureester auf metallorganische Verbindungen.

Einige der vorstehend unter Benutzung von Kohlensäure geschilderten Reaktionen lassen sich in ähnlicher Weise, aber vorteilhafter, mit Chlorkohlensäureester ausführen.

Die Natriumverbindungen der Alkylacetylene (vgl. S. 526) reagieren mit Chlorkohlensäureester unter Bildung von Alkylacetylenkarbonsäureestern (Alkylpropiolsäureestern).

$$R \cdot C \equiv C \cdot Na + Cl \cdot COOC_2H_5 = R \cdot C \equiv C \cdot COOC_2H_5 + NaCl$$

Darstellung des Aethylesters der Heptinkarbonsäure[2]). 100 Teile Heptinnatrium (vgl. S. 526) werden in 1000 Teilen wasserfreiem Äther verteilt und unter guter Kühlung nach und nach mit 90 Teilen Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Nach dem Aufhören der Reaktion läßt man unter zeitweiligem Umrühren noch einige Stunden stehen, wäscht mit Wasser und reinigt den Ester durch Destillation im Vakuum.

Auch die Alkylmagnesiumhalogenide (vgl. S. 527) kann man anstatt mit Kohlensäure mit Chlorkohlensäureester umsetzen und so zu Estern von aliphatischen und aromatischen Karbonsäuren gelangen.

Darstellung von Benzoesäureäthylester[3]). Die aus 53 g Brombenzol, 7,7 g Magnesium und 400 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung gibt man allmählich zu 40 g Chlorkohlensäureäthylester. Dann wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der Äther abgetrennt und verdampft und der Rückstand fraktioniert (Ausbeute 36 g). Ein Überschuß an Magnesiumverbindung muß vermieden werden. Analog entsteht mit einer Ausbeute von 43 % Phenylessigsäureester.

Sehr gut lassen sich die Alkylmagnesiumhalogenide auch mit neutralem Kohlensäureester umsetzen. Da diese Methode gute Ausbeuten liefert, erscheint sie auch für die Synthesen der freien Säuren zuweilen besonders vorteilhaft.

$$RMgHal + (C_2H_5O)_2C:O = (C_2H_5O)_2C\langle^{OMgHal}_{R}$$

$$R \cdot C\langle^{OMgHal}_{(OC_2H_5)_2} + 2H_2O = R \cdot C\langle^{OC_2H_5}_{O} + C_2H_5OH + MgHalOH.$$

Darstellung von Isocapronsäureester[4]). Derselbe entsteht mit einer Ausbeute von 50—60 %, wenn man die mit Isoamylbromid, absolutem Äther und Magnesium erhaltene Lösung unter Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas mit Kohlensäurester in Reaktion bringt, Eiswasser und verdünnte Salzsäure zusetzt, ausäthert und fraktioniert. **Hexahydrobenzoesäureester** wurde analog mit 40 % und **Benzoesäureester** mit 80 % Ausbeute erhalten.

Verwendet man an Stelle des gewöhnlichen Kohlensäureesters Orthokohlensäureester, so gelangt man mit guter Ausbeute zu Orthokarbonsäureestern, die bisher recht schwer zugänglich waren (vgl. S. 489 und 575).

---

[1]) Weigert, B. 36, 1007 (1903).

[2]) Moureu, D.R.P. 133631, 158252; C. 1902, II. 553, 1905, I. 783; Frdl. VI, 1277, VII, 753; Moureu und Delange, C. r. 136, 552 (1903).

[3]) Houben, B. 36, 3087 (1903). [4]) Tschitschibabin, B. 38, 561 (1905).

4. Einführung der Karboxylgruppe in aromatische Kerne mit Hilfe der Wurtzschen und der Friedel-Craftsschen Synthese.

Weder die Abart der Wurtzschen Synthese: Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureester mit irgendeinem Halogenalkyl[1]), noch die Einwirkung von Kohlensäure auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Natrium[2]) sind als präparative Methoden von Bedeutung. Erstere Methode, die sonst nur für Konstitutionsaufklärungen wertvoll ist, scheint merkwürdigerweise gerade für die Darstellung von Thiophenkarbonsäuren[3]) geeignet zu sein (vgl. S. 564).

Läßt man 10 g Bromxylol und 5,8 g Chlorkohlensäureester in 50 g absolutem Äther mit 2,5 g Natriumdraht nach anfänglicher Kühlung 24 Stunden stehen, so enthält der Äther Mesitylensäureester, der wie üblich isoliert wird. Ausbeute an **Mesitylensäure**[4]) nur 0,8 g.

Dagegen entsteht **Thiophen-β-Karbonsäure**[5]) in guter Ausbeute, wenn man β-Jodthiophen mit wenig mehr als einem halben Teil Chlorkohlensäureester und dem 30fachen Gewicht einprozentigen Natriumamalgams ungefähr eine Stunde im Salzbade am Rückflußkühler unter Umschütteln erhitzt. Nach Abscheidung des Quecksilbers wird der Ester mit Dampf übergetrieben und durch fünfstündiges Kochen mit starker wäßriger Kalilauge verseift.

Sehr gute Dienste zur Darstellung aromatischer Kern-Karbonsäuren leistet eine Abart der Friedel-Craftsschen Synthese (vgl. S. 564), die Einwirkung von Karbaminchlorid (Harnstoffchlorid) auf aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich auf die Homologen des Benzols. Die Reaktion verläuft der Friedel-Craftsschen Ketonsynthese (s. diese) völlig analog und führt zu den Amiden aromatischer Karbonsäuren, und zwar tritt die Säureamidgruppe

$$C_6H_6 + Cl \cdot CO \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CONH_2 + HCl$$

wenn möglich in die p-Stellung zu einer Seitenkette, sonst eventuell in die o-Stellung.

Für die **Ausführung dieser Synthese** variiert man die Mengenverhältnisse zweckmäßig nach dem Wert der Materialien, indem man das weniger wertvolle Ausgangsmaterial im Überschuß anwendet. Der Kohlenwasserstoff wird etwa mit dem dreifachen Gewicht an Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit dem Harnstoffchlorid und dann allmählich unter häufigem Schütteln[6]) mit etwa der gleichen Menge Aluminiumchlorid versetzt. Nachher und auch inzwischen wird kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs (der noch Kohlenwasserstoff enthält) wird das zähe Reaktionsprodukt unter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die Amide werden eventuell umkristallisiert und, wie üblich, verseift (s. S. 509). So erhält man aus Toluol in guter Ausbeute **p-Toluylsäure**[7]) und in gleicher Weise andere **homologe Benzoesäuren**, sowie Naphtalin-, Acenaphten- und Thiophenkarbonsäuren. Zymol reagiert auffallenderweise nicht.

In ganz unveränderter Ausführung unter Verwendung von Phenoläthern an Stelle der Kohlenwasserstoffe dient die Reaktion zur Darstellung von Phenolätherkarbonsäuren[8]) und Naphtolätherkarbonsäuren in guter Ausbeute.

Handelt es sich um die schnelle Herstellung kleinerer

---

[1]) Wurtz, A. Suppl. 7, 125 (1860); weitere Literatur s. Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden II, 74; s. a. E. Fischer und Windaus, B. 33, 1973 (1900).

[2]) Kekulé, A. 137, 178 (1866); R. Meyer, J. pr. [2] 34, 94 (1886).

[3]) Nahnsen, B. 17, 2192 (1884); 18, 2304 (1885); Levi, B. 19, 656 (1886); Ruffi, B. 20, 1743 (1887).

[4]) E. Fischer und Windaus, B. 33, 1973 (1900).

[5]) Nahnsen, B. 17, 2192 (1884).

[6]) Harnstoffchlorid mischt sich nicht mit Schwefelkohlenstoff!

[7]) Gattermann, A. 244, 49 (1888); B. 32, 1122 (1899); Gottschalk, Diss. Rostock, 1888.

[8]) Gattermann, A. 244, 61 (1888).

Mengen von Karbonsäuren oder Phenolätherkarbonsäuren, so modifiziert man die vorstehende Methode zweckmäßig so, daß man an Stelle des fertigen Harnstoffchlorids eine Mischung von Zyansäure (durch Erhitzen von Zyanursäure erhalten) und gasförmiger Salzsäure verwendet.

$$\left[O:C:NH + HCl = O:C\begin{matrix} NH_2 \\ Cl \end{matrix}\right]$$

Darstellung von Isodurolkarbonsäure[1]. In einem geeigneten, in der zitierten Abhandlung abgebildeten Apparat versetzt man eine Lösung von 2 g Isodurol in 20 ccm Schwefelkohlenstoff unter Wasserkühlung mit 6 g Aluminiumchlorid, taucht in 30—40° warmes Wasser und leitet nun einen mäßigen Strom trockenen Salzsäuregases ein, während man in dem horizontalen Teil des schwer schmelzbaren Einleitungsrohres 4 g Zyanursäure mit großer Flamme kräftig erhitzt. Nach dem die Zyanursäure verbraucht ist, erhitzt man das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit, gießt den Schwefelkohlenstoff ab und verarbeitet das Amid wie vorher beschrieben.

Genau wie die Zyansäure bei Gegenwart von Salzsäure als Harnstoffchlorid reagiert, so reagiert das Phenylisozyanat bei Gegenwart von Salzsäure als Phenylharnstoffchlorid und liefert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern und Aluminiumchlorid die Anilide der entsprechenden Karbonsäuren, die sich am sichersten durch Schmelzen mit Ätzkali zu den freien Säuren verseifen lassen.

$$\left[C_6H_5 \cdot N:C:O + HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot C\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right]$$

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5 + ClCO \cdot NHC_6H_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CONHC_6H_5 + HCl.$$

Darstellung von p-Toluylsäureanilid[2]. Phenylisozyanat wird mit der etwa zehnfachen Menge trockenen Toluols versetzt, langsam Aluminiumchlorid zugefügt und nach dem Nachlassen der freiwilligen Erwärmung noch auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Isozyanatgeruch verschwunden ist. Dann wird in Wasser gegossen, die abgehobene Benzolschicht verdunstet und der Rückstand durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. Über die Ausbeuten wird nichts angegeben.

In analoger Reaktion liefern aromatische Kohlenwasserstoffe mit Phosgen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Säurechloride, doch gibt diese Methode nur in vereinzelten Fällen gute Ausbeute, weil sie leicht im gleichen Sinne weiter zu Ketonen (s. diese) führt.

$$C_6H_6 + Cl \cdot CO \cdot Cl = C_6H_5 \cdot COCl + HCl.$$

Darstellung von Pentamethylbenzoësäure[3]. Dieselbe entsteht in sehr befriedigender Ausbeute, wenn man in 50 g Phosgen, das auf — 10° abgekühlt ist, 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid einträgt und das Ganze unter häufigem Umschütteln zwei Wochen bei höchstens 0° stehen läßt. Dann zersetzt man vorsichtig mit Wasser und Natronlauge und fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure.

Auch Xylylsäure[4] entsteht glatt aus m-Xylol. Sonst sind die Ausbeuten meist schlecht.

Erwähnenswert ist, daß tertiäre Basen mit Phosgen, auch ohne daß Aluminiumchlorid zugegen ist, das Chlorid der entsprechenden p-Karbonsäure liefern.

---

[1] Gattermann, B. 32, 1117 (1899).
[2] Leuckart, B. 18, 873 (1885); J. pr. [2] 41, 301 (1890).
[3] Jacobsen, B. 22, 1220 (1889).
[4] Ador und Meier, B. 12, 1968 (1879).

Darstellung von p-Dimethylaminobenzoesäure[1]. Diese Säure entsteht, wenn man unter Abkühlung in Dimethylanilin etwa $^1/_5$ des Gewichts an Phosgen einleitet und bis zum Verschwinden des Phosgengeruches bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dann wird mit Wasser und Natronlauge zersetzt und die Säure aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällt.

5. Einführung der Karboxylgruppe durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliphenolate. (Kolbesche Synthese von o- und p-Phenolkarbonsäuren.)

Von besonderer Wichtigkeit ist die von Kolbe aufgefundene Darstellung von o- oder seltener p-Phenolkarbonsäuren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliphenolate[2]. Auf diese Weise entsteht aus Natriumphenolat durch Überleiten von Kohlensäure scheinbar direkt das Natriumsalz der Salizylsäure[3].

$$C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_4(OH)(COONa)$$

In Wirklichkeit verläuft die Reaktion so, daß das Phenolnatrium sich zunächst bei gewöhnlicher Temperatur an Kohlensäure unter Bildung von phenylkohlensaurem Natrium addiert.

$$C_6H_5 \cdot ONa + C\langle{}^{O}_{O} = CO\langle{}^{OC_6H_5}_{ONa}$$

Letzteres Salz lagert sich beim Erhitzen in o-oxybenzoësaures (salizylsaures) Natrium um[4].

$$C_6H_5 - O \cdot CO \cdot ONa \longrightarrow C_6H_4(-OH)(-COONa)$$

Wendet man Kaliumphenolat an, so lagert sich das zuerst ebenfalls entstehende Salz der o-Oxybenzoësäure bei noch höherem Erhitzen in das Salz der p-Oxybenzoësäure um, während Natriumsalizylat das nicht tut.

Ganz besonders leicht verläuft die Bildung der Phenolkarbonsäuren nach dieser Methode bei mehrwertigen Phenolen[5].

Darstellung der Salizylsäure im kleinen Massstabe[6]. Man versetzt eine Lösung von 12,5 g Ätznatron in 20 ccm Wasser allmählich mit 30 g Phenol und trocknet vorsichtig bis zur Staubtrockne ein. Das so erhaltene Phenolnatrium wird in einer tubulierten Retorte zuerst im Wasserstoffstrom bei 140° (Ölbad) völlig getrocknet. Dann wird zunächst bei 110° eine Stunde lang trockene Kohlensäure übergeleitet und schließlich unter weiterem

---

[1]) D.R.P. 44238; Winther, Zusammenstellung der Patente (1908) 1. Band, 565.

[2]) Allgemeine Übersicht der Resultate s. Brunner, A. 351, 313 (1907).

[3]) Kolbe und Lautemann, A. 113, 126 (1860); 115, 201 (1860); J. pr. [2] 10, 95 (1874); Hartmann, J. pr. [2] 16, 36 (1877); Kolbe, D.R.P. 426; Frdl. I, 229.

[4]) Schmitt, J. pr. [2] 31, 397 (1885); s. a. Hentschel, J. pr. [2] 27, 39 (1883).

[5]) Senhofer u. Brunner, M. 1, 236, 468 (1880); 2, 448, 458 (1881); v. Kostanecki, B. 18, 3202 (1885).

[6]) Die ziemlich reichhaltige Patentliteratur s. Winther, Zusammenstellung der Patente (1908) 1. Band S. 518 oder Frdl. I, 227; III, 821.

Überleiten und zeitweisem Umrühren die Temperatur im Laufe von vier Stunden allmählich auf 190° und in weiteren zwei Stunden auf 200° gesteigert. Das entstandene Natriumsalizylat wird in Wasser gelöst und die Säure gefällt. Die rohe Säure läßt sich zweckmäßig durch Destillation mit überhitztem Dampf reinigen. Ausbeute wechselnd (ca. 10 g). Die Hälfte des Phenols destilliert während der Kohlensäureaddition in den Retortenhals und wird zurückgewonnen, während in der Technik durch Arbeiten unter Druck meist die ganze Phenolmenge umgewandelt wird[1]).

Behandelt man in ganz gleicher Weise Phenolkalium bei 170—220° mit Kohlensäure, so erhält man p-Oxybenzoesäure[2]).

Bei den homologen Phenolen sowie bei Naphtolen ist es oft sehr zweckmäßig, die Kohlensäurebehandlung bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol, Petroleum Äther, Amylalkohol u. a.) bei dessen Siedetemperatur vorzunehmen[3]). Dies geht um so besser, je mehr positive Gruppen vorhanden sind, während diese Abart der Methode bei dem gewöhnlichen Phenol und bei negativ substituierten Phenolen versagt. Auf diese Weise entsteht Thymolkarbonsäure mit 50% Ausbeute, die beiden Naphtolkarbonsäuren fast quantitativ.

Noch leichter geht die Kohlensäureaddition bei mehrwertigen Phenolen vor sich.

Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoesäure)[4]) entsteht aus Hydrochinon schon, wenn man dasselbe mit der vierfachen Menge doppeltkohlensauren Kalis in gleichviel Wasser unter Druck 12—15 Stunden auf ca. 130° erhitzt. Ausbeute 10—25%. Erhitzt man 40 g Toluhydrochinon mit 130 g Kaliumbikarbonat, 100 ccm Wasser und 40 ccm konzentrierter Kaliumsulfitlösung in gleicher Weise 36 Stunden auf 160°, so erhält man die Homooxysalizylsäure sogar mit 40—45% Ausbeute.

Bei denjenigen mehrwertigen Phenolen, welche zwei Hydroxylgruppen in m-Stellung zueinander enthalten, genügt es, die Phenole mit mäßig konzentrierter wäßriger Lösung von Kalium- oder Natriumbikarbonat kurze Zeit im offenen Kölbchen zu erhitzen, um die betreffenden Karbonsäuren in recht guter Ausbeute zu erhalten[5]).

Darstellung von Kresorzinkarbonsäure. Man erhitzt 1 Teil Kresorzin mit 4 Teilen Kalium- oder Natriumhydrokarbonat und 5—10 Teilen Wasser eine Viertelstunde lang im Kölbchen.

Da auch hier die Karboxylgruppe in o- oder p-Stellung zu einer, nie aber in m-Stellung zu beiden vorhandenen Hydroxylgruppen treten kann, so entstehen ev. mehrere Isomere gleichzeitig; z. B. liefert Brenzkatechin hauptsächlich Protokatechusäure[6]) (3,5-Dioxybenzoësäure), daneben aber auch Brenzkatechin-o-karbonsäure (2,3-Dioxybenzoësäure). Aus Resorzin entsteht 2,4-Dioxybenzoësäure (Resorzylsäure)[5]) neben 2,6-Dioxybenzoësäure, aus Pyrogallol die 2,3,4-Trioxybenzoësäure, aus Phlorogluzin die 2,4,6-Trioxybenzoësäure[5]) usw.

Durch doppelten Eintritt der Reaktion können auch Oxydikarbonsäuren, Dioxydikarbonsäuren usw. entstehen.

---

[1]) Schmitt, J. pr. [2] 31, 397; D.R.P. 29939; Frdl. I, 233.

[2]) Kolbe, J. pr. [2] 10, 100 (1874); D.R.P. 48356; Frdl. II, 132; Hartmann, J. pr. [2] 16, 39.

[3]) Oddo und Manueli. G, 31, II, 244 (1901); RAL [5] 10, II, 240; C. 1902, I, 312.

[4]) Senhofer und Brunner, M. 2, 448, 458 (1881); 1, 236, 468 (1880).

[5]) v. Kostanecki, B. 18, 3202 (1885); Will, B. 18, 1323 (1885); Bistrzycki und v. Kostanecki, B. 18, 1983 (1885).

[6]) Miller, A. 220, 116 (1883).

[7]) Ost, J. pr. [2] 15, 305 (1877); 14, 99 (1876); Kupferberg, J. pr. [2] 16, 428 (1877); s. a. Senhofer und Brunner, Wiener Akad. Ber. 80, II, 504 (1879).

4-Oxyisophtalsäure[1] (4-Oxy-benzol-1,3-dikarbonsäure) wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium mit 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrom anfangs auf 120—160° und zuletzt zwei Stunden auf 300—320° erhitzt.

Die für die Darstellung von Phenolaldehyden (s. Aldehyde) so wichtige Reimer-Tiemannsche Synthese läßt sich unter Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Chloroforms auch zur Synthese von Phenolkarbonsäuren benutzen. Faßt man den Tetrachlorkohlenstoff als Chlorid der Orthokohlensäure auf, so bildet diese Synthese ein Analogon zu der vorhergehenden. Die Umsetzung findet nach der Gleichung

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 6\,KOH = C_6H_4\begin{cases}OK\\COOK\end{cases} + 4\,KCl + 2\,H_2O$$

statt. Die Karboxylgruppe tritt hauptsächlich in p-Stellung zum Hydroxyl.

Zur **Darstellung von p-Oxybenzoesäure**[1]) löst man die nach obiger Gleichung berechnete Menge Phenol und Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser, setzt die berechnete Menge Tetrachlorkohlenstoff und soviel Alkohol zu, daß eine homogene Lösung entsteht, und erhitzt unter Druck auf 100—140°. Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter als bei der Kolbeschen Synthese.

Für die vorstehenden Synthesen ist es von Interesse, daß die o-Phenolkarbonsäuren mit Wasserdampf flüchtig, die p-Phenolkarbonsäuren dagegen nicht flüchtig sind.

C. Darstellung von Karbonsäuren durch Verkettung karboxylhaltiger Reste mit anderen.

1. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säuren. (Synthese ungesättigter Säuren.)

a) Einführung von Alkylidenresten in Karbonsäuren $X \cdot CH_2 \cdot COOH$. (Perkinsche Synthese.)

Die Perkinsche Synthese ungesättigter Säuren gehört zu den wichtigsten synthetischen Methoden der organischen Chemie. Sie ist außerordentlich vielseitiger Verwendung fähig und hat eine Reihe von ungesättigten Säuren so bequem zugänglich gemacht, daß deren Hydrierung für die entsprechenden gesättigten Säuren ebenfalls die bequemste Darstellungsmethode bietet. Ihre Verwendung zur Gewinnung ungesättigter Aldehyde und Ketone wird im Kapitel „Karbonylgruppe" behandelt.

Die Synthese beruht auf der Anlagerungsfähigkeit der Aldehyde. Die Aldehyde addieren mit Vorliebe Komplexe, die ein leicht bewegliches Wasserstoffatom enthalten. Solche Komplexe sind auch die Natriumsalze der Alphyl- und Arylfettsäuren, da an dem der Karboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom die vorhandenen Wasserstoffatome durch die Nähe der CO-Gruppe gelockert sind. Aldehyde addieren also die Natriumsalze aller Säuren $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot COOH$ zunächst unter Bildung der Salze von β-Oxysäuren.

$$R \cdot CH{:}O + H \cdot C(X, Y) \cdot COONa = R \cdot \overset{OH}{CH} - C(X, Y) \cdot COONa.$$

Da diese Addition aber im allgemeinen erst bei höherer Temperatur und bei Gegenwart wasserentziehender Mittel stattfindet, so tritt, falls in dieser

[1]) Reimer und Tiemann, B. 9, 1285 (1876); Hasse, B. 10, 2185 (1877).

β-Oxysäure in Nachbarstellung zum Karboxyl noch ein Wasserstoff (Y = H) vorhanden ist, sofort Wasserabspaltung ein, und man erhält als Reaktionsprodukt das Salz einer αβ-ungesättigten Säure (vgl. S. 504).

$$R \cdot CH(OH) - CH(X) \cdot COONa = R \cdot CH : C(X) \cdot COONa + H_2O.$$

Das Gesamtresultat der Reaktion ist also im allgemeinen das folgende

$$R \cdot CH : O + H_2 C(X) \cdot COONa = R \cdot CH : C(X) \cdot COONa + H_2O,$$

und nur in Ausnahmefällen (s. S. 504) entsteht eine Oxysäure [1].

Wie aus dem Gesagten schon hervorgeht, greift auch bei Fettsäuren mit längerer Kette die Reaktion immer an dem der Karboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom an, so daß man nach dieser Methode im allgemeinen **αβ-ungesättigte Säuren** darstellen kann [2]. (Vgl. jedoch S. 538.) Beispielsweise liefert Benzaldehyd mit buttersaurem Natron das Salz der α-Äthylzimtsäure [3] (Phenylangelikasäure).

Zuweilen erhält man ein Gemisch von αβ- und βγ-ungesättigten Säuren, doch ist dieser Vorgang für die Praxis ohne Bedeutung (siehe jedoch S. 537).

Die **Ausführung der Reaktion** gestaltet sich im allgemeinen folgendermaßen: Das völlig wasserfreie Natriumsalz der Säure wird mit dem Aldehyd und einem wasserentziehenden Mittel mehrere Stunden gekocht oder häufig zweckmäßiger im Einschlußrohr erhitzt. Als wasserentziehendes Mittel wird Essigsäureanhydrid oder das Anhydrid einer anderen Fettsäure [selten ein Säurechlorid [4]] benutzt. Zuweilen erscheint es zweckmäßig zu sein, dem Säureanhydrid noch Chlorzink zuzufügen [5]. Das Säureanhydrid beteiligt sich, wenigstens bei mäßigen Temperaturen, wahrscheinlich [2] nicht direkt an der Synthese, sondern wirkt nur wasserentziehend, so daß seine Natur theoretisch gleichgültig ist. Trotzdem wählt man in der Praxis, wenn möglich, das Anhydrid der Säure, deren Natriumsalz in Reaktion gebracht wird, weil sonst, namentlich bei höheren Temperaturen, infolge sekundärer Reaktionen zwischen Anhydrid und Natriumsalz Gemische verschiedener ungesättigter Säuren entstehen. Ist dies aus irgendeinem Grunde nicht möglich, so ist es oft zweckmäßiger, eine der weiter unten beschriebenen Synthesen (S. 542ff.) zu benutzen.

Besonders glatt verläuft die Perkinsche Synthese bei Benutzung aromatischer Aldehyde.

Zur **Darstellung von Zimtsäure** [6] werden 20 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid (beides frisch destilliert) mit 10 g gepulvertem, frisch entwässertem Natriumacetat im Ölbad (180°) 16 Stunden am Rückflußkühler (der oben zweckmäßig mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen ist) gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, Benzaldehyd und Essigsäure durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Rückstand mit Soda neutralisiert, heiß filtriert und sofort mit Salzsäure angesäuert. (Ausbeute 17 g.)

Furfurakrylsäure [7] entsteht mit 80 % der theoretischen Ausbeute durch 11stündiges Erhitzen von Furfurol mit je 2 Mol. Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf 150°. Analog stellt man Thiënylakrylsäure [8] dar.

Phenylkrotonsäure [9] $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ entsteht analog mit Benzaldehyd,

---

[1] Fittig und Jayne, A. 216, 118 (1882); Fittig, Ott., A. 227, 61 (1885).

[2] Über die Theorie des ganzen Vorganges siehe Conrad und Bischoff, A. 204, 182 (1880); Nef, A. 298, 309 (1897); Michael, B. 34, 918 (1901); J. pr. [2] 60, 364 (1899).

[3] Perkin, Soc. 31, 393 (1877); Fittig und Slocum, A. 227, 53 (1885); Claisen, B. 23, 978 (1890).

[4] Bertagnini, A. 100, 126 (1856); Edeleano und Budishteano, Bl. [3] 3, 191 (1890).

[5] Pschorr, B. 29, 497 (1896).

[6] Tiemann und Herzfeld, B. 10, 68 (1877); Patentliteratur: Frdl. I. 26, 28, II. 15.

[7] Marckwald, B. 20, 2812 (1887). [8] Biedermann, B. 19, 1855 (1886).

[9] Conrad und Bischof, A. 204, 187 (1880); Edeleano, B. 20, 617 (1887); Fittig, B. 16, 1436 (1883); Fittig und Slocum, A. 227, 57 (1885).

propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid im Rohr (24 Stunden; 150°; 82 % Ausbeute) oder im offenen Gefäß (30 Stunden; 130°; 77 % Ausbeute). Verwendet man das billigere Essigsäureanhydrid, so entsteht daneben etwas Zimtsäure, und zwar um so weniger, je niedriger die Temperatur ist (142 Stunden; 100°; nur Spuren von Zimtsäure). Dasselbe gilt für die Darstellung der Phenylangelikasäure[1]) $C_6H_5 \cdot CH = C(C_2H_5) \cdot COOH$.

Die Kernhomologen der Zimtsäure entstehen völlig analog aus den homologen Benzaldehyden[1]), doch sind letztere recht schwer zugänglich. Die im Kern anderweitig substituierten Zimtsäuren entstehen ganz glatt[2]), doch vermeidet man natürlich freie Aminogruppen und stellt die Aminozimtsäuren indirekt durch Reduktion der Nitrozimtsäuren dar. Auch die Oxybenzaldehyde reagieren normal und liefern Phenolakrylsäuren (Kumarsäuren), doch wird die m-Oxyzimtsäure[3]) erst indirekt aus der entstehenden m-Acetyloxyzimtsäure durch Verseifung, die p-Oxyzimtsäure dagegen direkt als solche erhalten. Die o-Oxyzimtsäure (o-Kumarsäure) erhält man größtenteils als Lakton: Kumarin, kleinerenteils als Acetyl-o-kumarsäure (je höher die Temperatur, um so mehr Kumarin), welche beide erst verseift werden müssen.

Mit aliphatischen Aldehyden gestaltet sich die Reaktion gewöhnlich recht unerfreulich, weil diese Aldehyde sehr zur Bildung harziger Kondensationsprodukte neigen. Die aliphatischen $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren stellt man daher besser nach einer der weiter unten behandelten Synthesen (S. 538 ff.) dar. Viel glatter als mit den gewöhnlichen Fettsäuren reagieren die aliphatischen Aldehyde mit Bernsteinsäure (s. unten).

Nonylensäure[4]) entsteht in wenig befriedigender Ausbeute durch 30stündiges Erhitzen von gleichen Molekülen Önanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160—170°. Etwas besser sind die Ausbeuten bei der analogen Darstellung von Oktylensäure mit Valeraldehyd.

Ketone können bei dieser Form der Synthese nicht an Stelle der Aldehyde verwandt werden (s. jedoch S. 107a). Dagegen reagieren α-Ketosäuren[5]) (vgl. S. 37) unter Kohlensäureabspaltung, wie die um ein Kohlenstoff ärmeren Aldehyde. Von praktischem Interesse ist diese Umsetzung nicht.

b. Entstehung von Parakonsäuren.

Viel leichter als die gewöhnlichen Fettsäuren reagiert die Bernsteinsäure und ihre Monoalkylderivate. Hier entstehen jedoch zunächst keine ungesättigten Säuren, sondern das primäre Additionsprodukt (vgl. S. 537) spaltet als γ-Oxysäure (vgl. S. 504) unter Laktonbildung Wasser ab. Die entstehenden Laktonkarbonsäuren nennt man Parakonsäuren.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5-CHO} + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}} = \left[C_6H_5-CH \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CH-COOH \\ \quad | \\ \quad CH_2-COOH \end{array} \right] = \underset{\text{Phenylparakonsäure}}{\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH\cdot COOH \\ \quad O \langle \qquad | \\ \qquad CO-CH_2 \end{array}}$$

[1]) Fittig und Slocum, A. 227, 53 (1885).
[2]) Bornemann, B. 17, 1474 (1884); Müller, B. 20, 1213 (1887); Einhorn und Heß, B. 17, 2015 (1884); Widmann, B. 19, 255 (1886).
[3]) S. z. B. Schnell, B. 17, 1383 (1884); Löw, A. 231, 369 (1885); Pschorr, B. 29, 497 (1896).
[4]) Tiemann und Ludwig, B. 15, 2048 (1882).
[5]) Schneegans, A. 227, 79 (1885); s. a. Kietreiber, M. 19, 727 (1898) und Komnenos, A. 218, 145 (1883).
[6]) Homolka, B. 18, 987 (1885); Claus und Wollner, B. 18, 1861 (1885).

Darstellung von Phenylparakonsäure[1]. Man erhitzt Benzaldehyd, bernsteinsaures Natrium und Essigsäureanhydrid 15—20 Stunden auf 100°. Die Reaktionsmasse wird in siedendem Wasser aufgenommen, die erkaltete klare Lösung ausgeäthert, darauf die Säure aus dem Äther in Sodalösung geschüttelt und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute gut. Ist die Reaktionstemperatur höher, so entsteht weniger Phenylparakonsäure und dafür **Phenylisokrotonsäure** (s. S. 538), oder es tritt weitere Zersetzung ein.

Ganz analog erhält man homologe oder substituierte Arylparakonsäuren[2].

Hier kann man auch mit besserem Erfolge als bei der gewöhnlichen Perkinschen Synthese aliphatische Aldehyde (vgl. S. 536) verwenden.

So entsteht **Hexylparakonsäure**[3] leidlich aus molekularen Mengen Önanthol, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 110—120°, weniger gut Äthylparakonsäure mit Propionaldehyd und Propylparakonsäure mit Butyraldehyd[4].

Auch Ketone lassen sich an Stelle der Aldehyde in Reaktion bringen.

Darstellung von Dimethylitakonsäureester (Terakonsäureester). Man überschichtet gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (s. S. 549 Anm. 1) aus zwei Atomen Natrium mit absolutem Äther, tropft unter Kühlung mit einer Kältemischung ein Gemisch von 1 Molekül Bernsteinsäurester und 2 Molekülen Aceton zu, läßt einige Stunden in der Kälte und ca. 2 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gibt Wasser hinzu und versetzt nach Trennung der Schichten die wäßrige Schicht fraktioniert mit Schwefelsäure, indem man die entstehende ölige Fällung immer sofort ausäthert[5]. Analog entstehen andere ungesättigte Ester.

Die Parakonsäuren stehen nun mit verschiedenen ungesättigten zweibasischen Säuren in enger Beziehung und können in dieselben übergeführt werden. Der Zusammenhang dieser Säuren ist von Fittig[6] und seinen Schülern in umfangreichen Untersuchungen aufgeklärt worden und kann hier nur schematisch wiedergegeben werden[7].

Parakonsäuren: (X)(Y)C(—O—)—CH—COOH ; CO—CH·Z (Lacton)

Itakonsäuren: (X)(Y)C=C—COOH ; Z·CH—COOH

Atikonsäuren: (X)(Y)C—CH—COOH ; Z·CH—COOH

Zitrakonsäuren: (X)(Y)CH—C—COOH ; Z—C—COOH (C=C)

Mesakonsäuren: (X)(Y)CH—C·COOH ; HOOC·C—Z (C=C)

(Übergänge: Parakonsäuren —1→ Itakonsäuren und Zitrakonsäuren; Parakonsäuren —2→ Itakonsäuren; Itakonsäuren ⇄ Zitrakonsäuren 3. 4.; Itakonsäuren —5→ Atikonsäuren; Itakonsäuren —7→ Mesakonsäuren; Zitrakonsäuren —6. 7→ Mesakonsäuren)

1. Die Parakonsäuren liefern bei der Destillation neben einbasischen ungesättigten Säuren (s. unten) die Anhydride der **Itakon-** und **Zitrakonsäuren.** **2.** Die Ester der Parakonsäuren liefern mit Natriumalkoholat Estersalze der **Itakonsäuren.** **3.** Itakonsäuren geben beim Erhitzen **Zitrakonsäureanhydride.** **4.** Zitrakonsäuren liefern mit Wasser bei 150° Itakonsäuren. **5.** Itakonsäuren gehen beim Kochen mit Natronlauge in ein Gemisch von Mesakon- und **Atikonsäuren** über. **6.** Läßt man Zitrakonsäuren in Ätherchloroform mit einer Spur Brom im Sonnenlicht stehen, so lagern sie sich in **Mesakonsäuren** um. **7.** Die Mesakonsäuren entstehen auch aus Itakon- und Zitrakonsäuren beim Erhitzen mit Wasser auf 200°.

---

[1] Fittig und Jayne, A. 216, 99 (1882).

[2] Fittig und Penfield, A. 216, 119 (1882); Erdmann und Kirchhoff, A. 247, 38 ff. (1888).

[3] Schneegans, A. 227, 85 (1885).

[4] Fittig und Schmidt, B. 20, 3180 (1887); Fittig und Delisle, A. 255, 56 (1889).

[5] Stobbe, A. 282, 283 (1894).

[6] Fittig u. Schüler, A. 255, 1—144, 275—309 (1889); 304, 117 (1899); 305, 1 (1899).

[7] Näheres siehe Posner, Synthetische Methoden S. 312 (1903).

Praktisch wichtiger ist es, daß die Parakonsäuren bei der Destillation neben der schon erwähnten Umlagerung in Itakon- und Zitrakonsäuren teilweise Kohlensäure abspalten und einbasische $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren liefern, die man auf diese Weise darstellt.

$$\underset{\text{Phenylparakonsäure}}{\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-COOH \\ O\langle \quad\quad | \\ \quad CO-CH_2 \end{array}} \rightarrow \underset{\text{Phenylitakonsäure}}{\left[\begin{array}{l} C_6H_5-CH=C-COOH \\ \quad\quad HOOC-CH_2 \end{array}\right]} \rightarrow \underset{\text{Phenylisokrotonsäure}}{\begin{array}{l} C_6H_5-CH=CH+CO_2 \\ \quad\quad\quad CH_2-COOH \end{array}}$$

β-Benzalpropionsäure [1]) (Phenylisokrotonsäure) läßt sich auf diesem Wege ganz gut gewinnen, da die Phenylparakonsäure bei der Destillation zum größten Teil in diesem Sinne zerfällt. Man behandelt das Destillat mit Sodalösung, entfernt das als Nebenprodukt gebildete Lakton durch Ausäthern, fällt wieder mit Salzsäure und kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff um.

Noch bequemer [2]) erhält man dieselbe Säure, wenn man 94 g Benzaldehyd, 160 g Natriumsukzinat und 102 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 108—110° (vgl. S. 537: Darstellung der Phenylparakonsäure) erhitzt. Man löst im siedenden Wasser, entfernt den Benzaldehyd durch Wasserdampf, filtriert, macht salzsauer und verdunstet auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt, die Lösung filtriert, angesäuert und ausgeäthert und das so erhaltene Gemisch von Phenylisokrotonsäure und Phenylparakonsäure durch Schwefelkohlenstoff getrennt, in dem sich nur erstere Säure löst.

In anderen Fällen ist die Isolierung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säure unbequemer. Zur **Darstellung der $\beta\gamma$-Pentensäure** [3]) muß man das unter möglichst geringer Überhitzung erhaltene Destillat aus 15 g Methylparakonsäure, das neben der gewünschten Säure Valerolakton, Methylitakon-, -zitrakon- und unveränderte -parakonsäure enthält, folgendermaßen trennen. Das Lakton wird aus der mit Soda neutralisierten wäßrigen Lösung ausgeäthert, dann werden die Säuren mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisiert und zur Kristallisation eingedampft. Das in der Hitze wenig lösliche Salz der Zitrakonsäure scheidet sich zuerst ab und wird in der Hitze abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann das Salz der einbasischen Säure, die wie üblich in Freiheit gesetzt und gewonnen wird.

Auf diese Weise sind noch gewonnen worden Hexensäure (Hydrosorbinsäure), Dezylensäure, Heptylensäure u. a.[4]).

c) Malonsäuren.

Besonders leicht und glatt reagieren Aldehyde naturgemäß mit solchen Säuren, welche eine CH_2-Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen besitzen (vgl. S. 534). Infolgedessen gelingt die Perkinsche Synthese unter Anwendung von Malonsäure sehr viel besser als mit Fettsäuren. Man erhält so Alkylidenmalonsäuren:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(COOH)_2} = \underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)_2} + H_2O.$$

Benzalmalonsäure entsteht aus Benzaldehyd, Natriummalonat und Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur [5]). Zur Darstellung der Benzalmalonsäure [6]) ist es aber bequemer 2 Teile freier Malonsäure mit 2 Teilen Benzaldehyd und 1 Teil Eisessig 8—10 Stunden auf 100° zu erhitzen. Beim Erkalten kristallisiert die Benzalmalonsäure aus und wird durch Abwaschen mit Chloroform rein erhalten. (Ausbeute 120 g aus 150 g Malonsäure.)

---

[1]) Jayne, A. 216, 113 (1882); Erdmann, A. 227, 258 (1885).
[2]) Jayne, A. 216, 100 (1882); Leoni, A. 256, 64 (1890).
[3]) Fittig und Fränkel, A. 255, 24 (1889).
[4]) Fittig und Schüler, A. 255, 1—144, 275—309 (1889); B. 20, 3180 (1887).
[5]) Fittig, B. 16, 1436 (1883).
[6]) Claisen und Crismer, A. 218, 135 (1883).

Die Alkylidenmalonsäuren spalten beim Erhitzen leicht eine Karboxylgruppe ab (vgl. S. 505) und liefern $\alpha\beta$-ungesättigte einbasische Säuren, zu deren Darstellung sie demgemäß benutzt werden können.

$$\underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5CH = C\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}} = \underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH} + CO_2$$

Zimtsäure entsteht glatt, wenn man Benzalmalonsäure im Ölbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 200—210° erhitzt.

Die Kombination dieser beiden Reaktionen, also die direkte Darstellung einbasischer $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren aus Aldehyden und Malonsäure, läßt sich leicht erreichen, wenn man bei der Kondensation die Temperatur so hoch wählt, daß die entstandene Alkylidenmalonsäure sofort zerfällt.

Dies ist namentlich wichtig für die Darstellung rein aliphatischer ungesättigter Säuren, da ja aliphatische Aldehyde mit den Fettsäuren nur schlecht (vgl. S. 536), mit der Malonsäure aber weit besser reagieren.

Darstellung von Krotonsäure[1] $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Gleiche Moleküle Malonsäure und Eisessig werden mit überschüssigem Paraldehyd drei Tage lang am Rückflußkühler gekocht. (Der Kühler muß wegen der Bildung des gewöhnlichen Aldehyds aus dem Paraldehyd zuerst mit Eiswasser oder Kältemischung gefüllt werden.) Die Krotonsäure wird durch Destillation abgeschieden. Ausbeute 50 %.

Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid läßt sich Malonsäure sogar mit Ketonen kondensieren, doch sind die Resultate recht schlecht.

Darstellung von β-Dimethylakrylsäure[2]. 1 Mol. Malonsäure wird mit 4 Mol. Aceton und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid drei Tage am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird mit Wasserdampf destilliert, nachdem Aceton und Essigsäure vorher abdestilliert worden sind. Die Säure kristallisiert im Wasserdampfdestillat aus und wird durch Destillation gereinigt.

Die nach dieser Methode praktisch nicht darstellbaren β-substituierten Zimtsäuren lassen sich jetzt mit Hilfe der Grignardschen Reaktion recht gut gewinnen (s. S. 545).

Ausgezeichnet läßt sich die Kondensation zwischen Aldehyden und Malonsäure durch primäre oder sekundäre Amine sowie durch Ammoniak[3]) erreichen. Der Prozeß, der die gleichen Endprodukte liefert wie die eben beschriebenen Kondensationen, verläuft so, daß sich aus dem Aldehyd zunächst Kondensationsprodukte mit der angewandten Base bilden, die sich dann mit der Malonsäure umsetzen. Zuweilen empfiehlt es sich, diese Zwischenprodukte zunächst zu isolieren.

Benzaldehyd bildet z. B. je nach Art der angewandten Base zuerst Hydrobenzamid oder Benzalanilin oder Benzalbismethylanilin.

Aromatische Aldehyde liefern mit alkoholischem Ammoniak (2 Mol.) und Malonsäure bei Wasserbadtemperatur unter Kohlensäureabspaltung[4]) einbasische $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren, bei etwa 55—70° dagegen Alkylidenmalonsäuren. Erstere entstehen auch sehr gut bei Verwendung von Anilin. Die Ausbeuten sind meist vorzüglich (bis 90 % der Theorie), und zwar bei Anwendung von Ammoniak anscheinend meist besser als mit Anilin. Nur mit Cuminol sind die Resultate des Ammoniakverfahrens schlecht.

---

[1]) Komnenos, A. 218, 149 (1883); s. a. Fittig, Spenzer und McKenzie, B. 26, 2080 (1887); A. 283, 82 (1894); Braun, M. 17, 213 (1896).

[2]) Massot, B. 27, 1225, 1574 (1894).

[3]) Knoevenagel, B. 31, 2596 (1898); D.R.P. 97735, Frdl. V, 906; D.R.P. 164296, Frdl. VIII, 1267.

[4]) Bei Anwendung von Salizylaldehyd unterbleibt die Kohlensäureabspaltung und es entsteht Kumarinkarbonsäure.

Darstellung von Zimtsäure[1]. Je 1 Molekül Benzaldehyd und Malonsäure werden mit 2 Molekülen Ammoniak in ca. 8 %iger alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand nach etwa drei Stunden bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Das Produkt wird in heißem Wasser gelöst und mit Säure gefällt. Ausbeute 80—85 %.

Erhitzt man das gleiche Reaktionsgemisch 1½ Stunden auf 55—65°, verjagt den Alkohol unter vermindertem Druck bei gleicher Temperatur, löst in kaltem Wasser und fällt mit Säure, so erhält man 59 % der Theorie an **Benzalmalonsäure**[2].

Nach dieser Methode sind außer dem Benzaldehyd noch die drei Nitrobenzaldehyde Anisaldehyd, Piperonal und Furfurol mit Malonsäure mit gutem Erfolg (Ausbeuten 75—90 %) kondensiert worden[3]. **Kumenylakrylsäure** wurde besser erhalten, als 2 g Kuminol und 1,3 g Anilin auf dem Wasserbad in Reaktion gebracht und das rohe Produkt mit noch 1,3 g Anilin und 1,8 g Malonsäure auf dem Wasserbad weiter erhitzt wurde (Ausbeute 50 %).

Auch doppelt ungesättigte Säuren können so erhalten werden.

Zinnamenylakrylsäure[4]) entsteht mit 70 % Ausbeute, wenn man reines Zimtaldehydanilid (2,1 g) mit Malonsäure (1 g) in wenig Alkohol gelöst auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Alkohol und Kohlensäure entweichen. Nach dem Ammoniakverfahren entsteht hier auch bei 100° Zinnamylidenmalonsäure.

Aliphatische Aldehyde[5]) geben namentlich unter Verwendung von Piperidin als Base die besten Resultate bei Verwendung viel geringerer Basenmengen.

Nonylensäure entsteht z. B., wenn man 114 Teile Önanthol und 114 Teile Malonsäure mit ca. 2 g Piperidin 12 Stunden auf 100° erwärmt und dann im Vakuum destilliert. Ebenso wie Önanthol reagieren auch andere aliphatische Aldehyde, z. B. Valeraldehyd, Zitral u. a. Zuweilen entstehen Gemische von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren, die sich aber leicht trennen lassen (vgl. S. 504).

Sehr gut scheint die Kondensation aliphatischer Aldehyde mit Malonsäure bei Gegenwart von 1 Mol. Pyridin in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und bei Zimmertemperatur (3 Tage) zu verlaufen, und zwar entsteht trotz der niedrigen Temperatur unter Kohlensäureentwicklung die entsprechende einbasische $\alpha\beta$-ungesättigte Säure, also aus Malonsäure und überschüssigem Acetaldehyd **Krotonsäure**[6]) (Ausbeute 14—15 g aus 26 g Malonsäure).

Die bisher schwer zugänglichen doppelt ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entstehen analog.

40 g Krotonaldehyd, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin liefern bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler Sorbinsäure[7]) $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$, die sich beim Ansäuern ausscheidet (Ausbeute 20 g aus 40 g Krotonaldehyd).

Ketone scheinen an Stelle der Aldehyde nur in beschränktem Maße verwendbar zu sein (vgl. S. 539 und 543).

Zwar erhält man $\beta\beta$-**Dimethylakrylsäure**[8]), wenn man 1 Teil Aceton mit 2 Teilen Malonsäure und $^1/_{10}$ Teil malonsaurem Ammonium auf dem Wasserbade erhitzt, doch scheinen die Resultate mit anderen Ketonen unsicher zu sein.

Ebenso wie Malonsäure reagiert Zyanessigsäure. Sie liefert mit Aldehyden zunächst die Halbnitrile der Alkylidenmalonsäuren und dann durch

---

[1]) Knoevenagel, B. 31, S. 2604 (1898). [2]) Ibid. S. 2605.

[3]) Knoevenagel, B. 31, 2596 (1898); D.R.P. 97735 und 164296; Frdl. V, 906 und VIII, 1267.

[4]) Ibid. S. 2617; s. auch Riedel, A. 361, 96 (1908).

[5]) Knoevenagel, D.R.P. 156560, C. 05, I, 56; D.R.P. 161171; Frdl. VIII, 1268.

[6]) Staudinger, Privatmitteilung; s. Henle, Anleitung für das organisch-präparative Praktikum, 1909, S. 137.

[7]) Doebner, B. 33, 2141 (1900); Riedel, A. 361, 89 (1908).

[8]) Knoevenagel, D.R.P. 162281; Frdl. VIII, 1270.

Kohlensäureabspaltung die Nitrile der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, die zu letzteren verseift werden können.

$$R \cdot CH:O + CH_2\langle{}^{CN}_{COOH} = R \cdot CH:C\langle{}^{CN}_{COOH} + H_2O$$

$$R \cdot CH:C\langle{}^{CN}_{COOH} = R \cdot CH:CH \cdot CN + CO_2.$$

Benzalzyanessigsäure[1]) entsteht, wenn man gleiche Moleküle Benzaldehyd und Zyanessigsäure auf den Siedepunkt des Aldehyds erhitzt. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht Zimtnitril. Analog werden o-, m- und p-Methylzimtnitrile, Krotonnitril und andere erhalten.

Zuweilen entstehen hierbei jedoch die Nitrile der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren.

Auch hier gelingt die Kondensation besonders gut mit Hilfe von Basen. Erhitzt man 86 Teile Valeraldehyd, 85 Teile Zyanessigsäure und 2 Teile Piperidin vier Stunden auf dem Wasserbad, so erstarrt die Masse beim Erkalten direkt zu **α-Zyan-δ-methyl-α-penten-α-karbonsäure (Valeralzyanessigsäure)**[2])

$$\frac{CH_3}{CH_3}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH:C\langle{}^{CN}_{COOH}$$

Außer den genannten Säuren reagieren auch noch andere entsprechend konstituierte Verbindungen ähnlich, so die Brenztraubensäure[3]), Lävulinsäure[4]), Benzylzyanid[5]) u. a.; außer den Aldehyden und Ketonen[6]) noch Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. Phtalsäureanhydrid[7]). Besonders aussichtsvoll erscheint es, an Stelle der so schwierig reagierenden Ketone deren Chloride zu benutzen. So ließ sich die sonst nicht erhältliche Triphenylakrylsäure[8]) über ihr Nitril aus Benzophenonchlorid und Benzylzyanid leidlich gut (Ausbeute ein Drittel der Theorie) gewinnen.

Von diesen Abarten der Perkinschen Synthese besitzt nur die Verwendung des Phtalsäureanhydrids größere Bedeutung für die Gewinnung von Ketosäuren und soll daher wenigstens in einem Beispiel angeführt werden.

Phtalsäureanhydrid liefert mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid **Phtalylessigsäure**[9]). Der Laktonring letzterer Säure wird schon durch kaltes Alkali aufgespalten, und die entstehende ungesättigte Oxysäure ist identisch (oder richtiger tautomer) mit der Benzoylessig-o-Karbonsäure. Letztere Säure verliert aber als β-Ketosäure sehr leicht CO_2 und liefert infolgedessen schon beim Kochen mit Wasser **Acetophenon-o-Karbonsäure.**

---

[1]) Fiquet, A. ch. [6] 29, 433 (1893); s. a. Braun, M. 17, 218 (1896); Strassmann, M. 18, 722 (1897).

[2]) Knoevenagel, D.R.P. 156 560; C. 1905, I, 56; D.R.P. 164 296 und 161 171; Frdl. VIII, 1267, 1268.

[3]) Claisen und Claparède, B. 14, 2472 (1881); Baeyer und Drewsen, B. 15, 2862 (1882).

[4]) Erlenmeyer, B. 23, 74 (1890); Erdmann, A. 254, 187 (1889); 258, 132 (1890).

[5]) Gabriel, B. 18, 1264 (1885); Knoevenagel, D.R.P. 94 132; Frdl. IV, 1294; Frost, A. 250, 157 (1889).

[6]) Knoevenagel, D.R.P. 162 281; Frdl. VIII, 1270.

[7]) Gabriel und Schüler, B. 10, 1551 (1877); B. 18, 3470 (1885); B. 20, 2870 (1887); B. 26, 952 (1893) u. a. a. O.

[8]) Heyl und V. Meyer, B. 28, 2785 (1895).

[9]) Gabriel und Schüler, B. 10, 1554 (1877); 11, 1010 (1878); 17, 2521, 2665 (1884); 18, 1258 Anm. (1885); 26, 705, 951 (1893); 29, 2518 (1896); Roser, B. 17, 2620 (1884); Mertens, B. 19, 2367 (1886); Bülow, A. 236, 186 (1886); Bromberg, B. 29, 1436, 1439 (1896).

$C_6H_4(CO)_2O + H_3C \cdot COOH \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C:CH \cdot COOH}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH \cdot COOH}_{COOH}$

Phtalsäureanhydrid — Phtalylessigsäure — (ungesättigte Oxysäure)

$\longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO - CH_2 - COOH}_{COOH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO - CH_3}_{COOH}$

Benzoylessig-o-Karbonsäure — Acetophenon-o-Karbonsäure

Unter anderen Bedingungen und Mengenverhältnissen kann man durch die hier ausgeführten Kondensationen von Aldehyden mit Malonsäure oder mit Zyanessigsäure auch zu gesättigten Säuren kommen (s. später S. 560 und 562).

2. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Säureestern.

a) Einführung von Alkylidenresten in Ester $X \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Claisensche Synthese ungesättigter Ester und verwandter Synthesen).

In vielen Fällen, in denen die Perkinsche Synthese ungesättigter Säuren und ihre Abarten unbefriedigend verlaufen (S. 534 ff.), ist es zweckmäßig, zunächst Ester der gewünschten Säuren darzustellen und dann zu den freien Säuren zu verseifen.

Man kann nämlich *auch die Ester der zur Perkinschen Synthese brauchbaren Säuren (vgl. S. 534) mit Aldehyden zu $\alpha\beta$-ungesättigten Estern kondensieren.*

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O.$$

Über die Konstitution der entsprechenden Ester gilt dasselbe wie bei der Perkinschen Synthese, d. h. die Kondensation greift stets nur in die der Karboxylgruppe benachbarte Stellung ein; es entstehen also die Ester $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren.

In ihrer ursprünglichen Form ist diese Synthese nur unter Benutzung aromatischer Aldehyde verwendbar und dient vornehmlich zur Darstellung der homologen Zimtsäuren. Hierfür ist sie der Perkinschen Synthese nicht nur wegen der oft besseren Ausbeuten vorzuziehen, sondern auch deshalb, weil hier die gleichzeitige Bildung verschiedener, schwer trennbarer Säuren fortfällt (vgl. S. 535).

Als kondensierendes Mittel dient Natrium.

Darstellung von Zimtsäureester. Man gibt zu überschüssigem reinem Essigester unter Eiskühlung Natriumdraht (s. S. 548 Anm. 3) und (für jedes Natriumatom ein Molekül) Benzaldehyd. Wenn alles Natrium verschwunden ist, läßt man noch einige Zeit stehen, gibt Essigsäure und Wasser zu und trennt im Scheidetrichter. Die Essigesterschicht wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. (Ausbeute 110 % vom Aldehydgewicht.)

Ganz analog erhält man aus kernsubstituierten Aldehyden die Kernhomologen der Zimtsäure (z. B. 11 g reine o-Methylzimtsäure[2]) aus 10 g o-Tolylaldehyd) und aus den Estern höherer Fettsäuren die α-substituierten Zimtsäuren[3]). Namentlich für letztere ist die Claisensche

---

[1]) Claisen, B. 23, 978 (1890). [2]) Young, B. 25, 2103 (1892).

[3]) Claisen, B. 23, 978 (1890); Posner, demnächst zu veröffentlichende Arbeit; s. Stirnus, Inaug.-Diss., Greifswald, 1909.

Methode der Perkinschen vorzuziehen. Besonders gut scheint hier die Reaktion zu verlaufen, wenn man die Methylester der Säuren verwendet.

Darstellung von α-Methylzimtsäuremethylester. Man übergießt 11,5 g Natriumdraht mit reinem Propionsäuremethylester (ca. 250 g) und tropft allmählich 53 g Benzaldehyd zu. Durch Kühlung und Schütteln muß jede starke Erwärmung vermieden werden. Nach 24 Stunden werden 30 g Eisessig und dann Wasser zugesetzt. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Ausschütteln mit Sodalösung fraktioniert. Sp. 254°. Ausbeute 60 g, doch wird die Hauptmenge des Propionsäureesters zurückgewonnen und kann nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung wieder verwendet werden. Analog wurden dargestellt α-Äthylzimtsäuremethylester, α-Phenylzimtsäuremethylester und Furfurakrylsäuremethylester mit annähernd gleicher und die entsprechenden Äthylester mit meist schlechterer Ausbeute.

b) *Alkylidenmalonsäureester.*

Auch hier reagiert der Malonsäureester leichter als die Ester der Fettsäuren (vgl. S. 538). Es ist daher namentlich in Fällen, in denen die Claisensche Methode versagt, zweckmäßig, zuerst durch Kondensation von Aldehyden mit Malonester und Verseifung Alkylidenmalonsäuren und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung Alkylidenessigsäuren darzustellen (vgl. S. 539).

Benzalmalonsäureester[1]) entsteht glatt, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und Malonester bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt und 8 Tage stehen läßt oder mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt. (Ausbeute gleich der angewandten Malonestermenge.) Der Ester gibt bei vorsichtiger Verseifung mit Barytwasser Benzalmalonsäure (s. S. 508), sonst Zimtsäure.

Wichtiger ist die Methode noch zur Darstellung rein aliphatischer ungesättigter Ester, weil hier die Claisensche Methode nicht anwendbar ist.

Aethylidenmalonsäureester[2]) entsteht mit 50 % Ausbeute, wenn man 1 Molekül Malonester, 2 Moleküle Acetaldehyd und 1½ Moleküle Essigsäureanhydrid im Rohr zwei Tage lang auf 100° erhitzt und dann fraktioniert destilliert (Siedepunkt über 200°).

Auch Ketone lassen sich mit Malonester in ähnlicher Weise kondensieren.

Wenn man gleiche Moleküle Aceton, Malonester und Essigsäureanhydrid mit etwas Chlorzink mehrere Stunden kocht oder besser 14 Stunden auf 100° erhitzt, erhält man 22 % an **Isopropylenmalonester**[3]) $(CH_3)_2C = C(COOC_2H_5)_2$. Ob auch andere Ketone in dieser Weise reagieren, scheint nicht versucht worden zu sein (vgl. S. 539 und 540).

Viel besser als die bisher erwähnten sauren Kondensationsmittel wirken auch hier Ammoniak und Amine.

Benzalmalonester[4]) entsteht, wenn man 160 g Malonester mit 106 g Benzaldehyd und ca. 2 g Ammoniak in alkoholischer Lösung zwei Tage stehen läßt und dann drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der entstandene Ester wird gewaschen und destilliert. (Ausbeute 70 % der Theorie.) Analog entsteht mit Salizylaldehyd Kumarinkarbonester.

Ähnlich entsteht **Zitrylidenmalonester**[5]), wenn man 160 g Malonester und 152 g Zitral mit 2—5 g Äthylamin oder Piperidin kondensiert.

Im allgemeinen ist jedoch diese Methode bei Benutzung von aliphatischen Aldehyden nicht[6]) verwendbar, weil hier die Kon-

---

[1]) Claisen und Crismer, A. 218, 121 (1883); s. a. Marckwald, B. 21, 1080 (1888) u. a.

[2]) Komnenos, A. 218, 156 (1883). [3]) Meyenberg, B. 28, 786 (1895).

[4]) Knoevenagel, D.R.P. 97734; Frdl. V, 906; B. 31, 2593 (1898).

[5]) D.R.P. 94132; Frdl. IV, 1293. [6]) Knoevenagel, B. 31, 2591 (1898).

densation meist zu gesättigten Estern führt (s. S. 560), während mit aromatischen Aldehyden stets die Alkylidenmalonester in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Ob Ammoniak, Diäthylamin, Piperidin oder andere Basen als Kondensationsmittel gebraucht werden, ist in vielen Fällen gleichgültig, während in anderen Fällen die Ausbeuten variieren.

Zyanessigester reagiert wie Malonester und führt zu den entsprechenden ungesättigten Nitrilestern (vgl. S. 540).

α-Zyanzimtsäureester[1] wird dargestellt, indem man 10 g Benzaldehyd, 10 g Zyanessigester und 0,2 g Natrium bei niedriger Temperatur einen Tag stehen läßt. (Ausbeute 80 % der Theorie bei kleinen Mengen.)

Isopropylenzyanessigester[2] entsteht (neben dem Isopropylen- bis -zyanessigester) wenn man 36 g reines, trocknes Aceton mit 150 g Zyanessigester und unter Eiskühlung mit 15 Tropfen Diäthylamin versetzt und erst 24 Stunden kalt und dann noch zirka einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Schließlich wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und im Vakuum fraktioniert (Sp_{10} 100—120°).

Sehr leicht reagiert auch Acetessigester mit Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Alkylidenacetessigestern (ungesättigten Ketosäureestern) (vgl. S. 554),

$$C_6H_5 \cdot CH : O + H_2C\left\langle\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. = C_6H_5 \cdot CH : C\left\langle\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Benzalacetessigester

doch gelingt die Spaltung dieser Verbindungen zu Alkylidenessigsäuren in der üblichen Weise (s. S. 555) nicht, vielmehr wird bei der Verseifung auch der Aldehydrest wieder abgespaltet[3]. Neuerdings[4]) ist es jedoch durch eine eigenartige Reaktion mit Hilfe von Natriumalkoholat und Jodäthyl gelungen, Isopropylidenacetessigester glatt unter Bildung von Dimethylakrylsäureester zu spalten und analog Trimethylakrylsäureester darzustellen. Vielleicht läßt sich diese Methode mit Erfolg verallgemeinern.

Die Kondensation geschieht mit den üblichen Mitteln.

Aethylidenacetessigester entsteht, wenn man in ein Gemisch von 1 Teil Acetaldehyd und 3 Teilen Acetessigester unter starker Kühlung entweder ca. $^1/_{50}$ Teil Ammoniak[5]) oder Chlorwasserstoff[3]) bis zur Sättigung einleitet, oder auch die Kondensation mit Basen bewerkstelligt[6]) (Ausbeute 70—80 %). Das resultierende Öl wird gewaschen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. (Sp_{20} 105—108°.)

Benzalacetessigester entsteht ganz analog, wenn man zu einem Gemisch von 100 g Acetessigester und 82 g Benzaldehyd bei einer Temperatur von unter —5° ein Gemisch von 1 g Piperidin[7]) mit 2 g Alkohol allmählich hinzugibt. Nach 24 stündigem Stehen bei —5° erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei.

Bei Verwendung aromatischer Aldehyde muß die Innehaltung der niedrigen Temperatur sorgfältig beobachtet werden, da sonst Alkylen-bis-acetessigester entstehen (vgl. S. 555).

---

[1]) Carrick, J. pr. [2] 45, 500 (1892). [2]) Komppa, B. 33, 3532 (1900).
[3]) Claisen und Matthews, A. 218, 170 (1883); s. jedoch Pauly, B. 30, 482 (1897) und Merling und Welde, A. 366, 131 (1909).
[4]) Merling und Welde, A. 366, 137, 140 (1909).
[5]) Knoevenagel, D.R.P. 97734, Frdl. V, 906; 94132, Frdl. IV, 1293.
[6]) Knoevenagel, D.R.P. 161171, Frdl. VIII, 1268; 94132, Frdl. IV, 1293.
[7]) Knoevenagel, D.R.P. 94132, Frdl. IV, 1293.

c) Metallalkylsynthese.

Zu β-Oxysäureestern (vgl. S. 534) und durch darauf folgende Wasserabspaltung zu αβ-ungesättigten Estern kommt man auch, wenn man die aus halogensubstituierten Fettsäureestern in normaler Weise mit Zink oder Magnesium entstehenden metallorganischen Verbindungen auf Aldehyde oder Ketone einwirken läßt.

Namentlich unter Benutzung von aromatischen Ketonen, die ja bei den übrigen Kondensationsreaktionen fast völlig versagen (s. S. 539, 540, 543 u. a. a. O.), ist die Methode von Wichtigkeit geworden, da sie zu den bisher kaum erhältlichen β-substituierten Zimtsäuren führt.

Die halogensubstituierten Fettsäureester bilden ganz normale metallorganische Salze (vgl. S. 526).

$$\underset{\text{Bromessigester}}{Mg + Br \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} = Br \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

und diese addieren sich in normaler Weise an CO-Gruppen.

$$\underset{\text{Acetophenon}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:O} + \underset{\text{Magnesiumbromessigester}}{Br \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgBr \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Die Additionsprodukte liefern bei der Zersetzung mit Wasser β-Oxysäureester und diese unter Wasserabspaltung ungesättigte Ester.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgBr \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \underset{\beta\text{-Oxy-}\beta\text{-Phenylpropionsäureester}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = \underset{\beta\text{-Methylzimtsäureester}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C:CH \cdot COOC_2H_5}$$

Wegen der Ausführung der Synthese gilt das schon früher (S. 527) Gesagte. Man kann hier an Stelle des Magnesiums in ganz gleicher Weise Zink verwenden, ohne die Zinkalkyle als solche zu isolieren. In dieser Form ist die vorliegende Reaktion schon länger[1]) bekannt.

Darstellung von Tetramethyläthylenmilchsäure[2]). Der Ester entsteht, wenn man eine molekulare Mischung von Bromisobutterester und Aceton unter Kühlung auf trockenes, geraspeltes Zink gießt, am Rückflußkühler eine Woche stehen läßt und noch zwei Stunden auf 60—70° erwärmt. Dann wird mit Wasser zersetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und das resultierende Öl fraktioniert. Sp. 190—200°. Die durch Verseifung entstehende freie Säure $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ist natürlich zur Wasserabspaltung nicht befähigt.

Ganz analog entsteht aus Bromisobutterester und Isobutyraldehyd **α-Dimethyl-β-isopropyläthylenmilchsäure**[3]). Die Ausbeuten scheinen schwankend. Für α-Methyl-β-

[1]) Reformatsky, B. 20, 1210 (1887).
[2]) Reformatsky und Plesconossoff, B. 28, 2838 (1895).
[3]) Ibid. S. 2842.

oxybuttersäureester[1]) aus Acetaldehyd und α-Brompropionester sind 25 %, für β-Diphenyl-β-oxypropionsäureester[2]) aus Benzophenon und Bromessigester dagegen 95 % Ausbeute angegeben. Letzterer Ester liefert bei der Verseifung die entsprechende Oxysäure und diese beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat β-**Phenylzimtsäure.** In analoger Weise sind auch andere Oxysäuren und ungesättigte Säuren erhalten worden[3]).

Aus ungesättigten Ketonen erhält man in gleicher Weise ungesättigte Oxysäuren und doppelt ungesättigte Säuren, so aus α-Isomethylheptenon und Bromessigester schließlich Isogeraniumsäure[4]) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH - C(CH_3) = CH \cdot COOH$. (Ausbeute ca. 50 % der angewandten Ketonmenge.)

Bessere Ausbeuten lassen sich anscheinend erzielen, wenn man jodsubstituierte Fettsäureester und Magnesium bei Gegenwart von Benzol oder Äther anwendet (vgl. S. 527).

So erhält man β-**Methylzimtsäureester**[5]), wenn man in eine Lösung von 90 g Jodessigester und 50 g Acetophenon in 200 ccm Benzol 11 g Magnesium allmählich einträgt, kurz erwärmt, schließlich 3/4 Stunden kocht und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Benzollösung wird mit SO_2 entfärbt, gewaschen, abdestilliert und im Vakuum fraktioniert, wobei der Oxysäureester bereits größtenteils Wasser abspaltet und β-Methylzimtsäureester liefert (Sp_{15} 130—155°).

Ganz analog werden die entsprechenden höheren Zimtsäuren[6]) aus p-Methylacetophenon, p-Methoxyacetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, n-Valerophenon, Isovalerophenon, Capronophenon u. a. hergestellt. Meist geht die Wasserabspaltung schon bei der Vakuumdestillation des Rohesters vor sich. Beim β-Äthyl-, β-Isobutyl- und β-Pentylhydrakrylsäureester, wo dies nicht der Fall ist, werden die betreffenden Zimtsäuren sehr glatt so erhalten, daß man die Hydrakrylsäuren in konzentrierter Schwefelsäure löst und durch Wasser wieder fällt. Die Ausbeuten sind meist gut.

Auch rein aliphatische[7]) sowie hydroaromatische[8]) ungesättigte Säuren lassen sich in gleicher Weise darstellen, ebenso wie man auch höhere Halogenfettsäureester[8]) verwenden kann. Die Wasserabspaltung aus den Oxysäureestern gelingt gut durch Erwärmen mit Eisessig und Chlorzink[7]) oder mit kristallisierter Oxalsäure[9]).

Zu α-Oxysäuren kann man mit Hilfe der metallorganischen Verbindungen bequem gelangen, wenn man auf die Dialkylester oder Esterchloride der Oxalsäure Halogenalkyle und Metalle einwirken läßt. Namentlich für die Darstellung der Dialkylglykolsäuren $(R)_2C(OH) \cdot COOH$ ist diese Reaktion von Wichtigkeit. Auch hier kann man an Stelle des Magnesiums Zink verwenden.

---

[1]) Blaise, Bl. [3] 29, 330 (1903).

[2]) Rupe und Busolt, B. 40, 4537 (1907).

[3]) Daïn, Ж. 29, 597; C. 98, I, 668; Perkin, Soc. 69, 1482 (1896); Wallach, A. 314, 151 (1900); Stoermer und Friderici, B. 41, 324 (1908); Andrijewski, Ж. 40, 770; C. 08, II, 1434.

[4]) Tiemann, B. 33, 563 (1900).

[5]) Schroeter, B. 37, 1090 (1904).

[6]) Schroeter, B. 40, 1589 (1907); 41, 5 (1908); s. a. Darzens, C. r. 144, 328 (1907); Tiffeneau, C. r. 138, 985 (1904).

[7]) Bouveault und Blanc, Bl. [3] 31, 1207 (1904).

[8]) Zelinsky und Gutt, B. 35, 2140 (1902).

[9]) Zelinsky und Zelikow, B. 34, 3249 (1901).

$$\begin{array}{l} \quad /\!\!/ O \\ C - OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + JMgCH_3 = \begin{array}{l} \quad / OMgJ \\ C - CH_3 \\ | \quad \diagdown OC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Oxalsäure-diäthylester

$$\begin{array}{l} \quad / OMgJ \\ C - CH_3 \\ | \quad \diagdown OC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + JMgCH_3 = \begin{array}{l} \quad / OMgJ \\ C - CH_3 \\ | \quad \diagdown CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} + JMgOC_2H_5$$

$$\begin{array}{l} \quad / OMgJ \\ C - CH_3 \\ | \quad \diagdown CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} \quad / OH \\ C = (CH_3)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + JMgOH$$

α-Oxyisobuttersäureester

α-Oxyisobuttersäureester (Dimethylglykolsäureester)[1] wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 2 Molekülen Jodmethyl und einem Molekül Oxalsäuremethylester mit einem Überschuß von amalgamiertem, granuliertem Zink vier Tage stehen läßt. Bequemer und besser erhält man noch diese, sowie höhere Dialkylglykolsäuren[2], wenn man ein Molekül Äthyloxalylchlorid zu zwei Molekülen Magnesiumalkyljodid unter Eiskühlung zusetzt und die entstehende Verbindung mit Wasser zersetzt. Nach der Bildung aus Oxalsäureestern werden die Dialkylglykolsäuren von alters her noch fälschlich als Dialkyloxalsäuren bezeichnet.

Auch Ketosäureester kann man mit Hilfe metallorganischer Verbindungen erhalten, indem man Säurechloride oder -ester mit Magnesium und Halogenfettsäureester oder auch nur Halogenfettsäureester mit Magnesium reagieren läßt.

So entsteht **Benzoylessigester**[3] in guter Ausbeute aus Bromessigester, Magnesium und Benzoylbromid und analog α- und β-Benzoylpropionester, Acetessigester, Propionylpropionester und andere.

3. Kondensation von Säureestern untereinander. Darstellung von β-Ketosäureestern.

(Geuthersche Acetessigesterbildung und analoge Reaktionen.)

Trotz ihrer beschränkten Verallgemeinerungsfähigkeit von größter Wichtigkeit für die organische Synthese ist eine zuerst von Geuther[4] aufgefundene Darstellungsweise von β-Ketosäureestern, weil sie zur Darstellung des Acetessigesters geführt hat, dessen vielseitige Verwendbarkeit an anderen Orten behandelt wird (s. z. B. S. 551 u. a. a. O.). Säureester, welche der COOR-Gruppe benachbart eine CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe besitzen (vgl. S. 534), kondensieren sich vermöge dieser reaktionsfähigen Gruppe mit der Karboxalkylgruppe beliebiger anderer Ester unter Alkoholabspaltung zu β-Ketosäureestern, z. B. liefern zwei Moleküle Essigester Acetessigester.

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

In Wirklichkeit verläuft die Reaktion nicht so einfach, doch soll auf die

---

[1]) Frankland und Duppa, A. 135, 25 (1865); 133, 80 (1865).

[2]) Grignard, C. r. 136, 1200; Bl. [3] 29, 948 (1903); Rassow und Bauer J. pr. [2] 80 87 (1909).

[3]) R. Meyer und Tögel, A. 347, 71 (1906); Zeltner, B. 41, 589 (1908); s. a. Rassow und Bauer J. pr. [2] 80 87 (1909).

[4]) Geuther, J. 1863, 323; Z. 1866, 5.

Theorie[1]) hier nicht näher eingegangen werden. Als Kondensationsmittel dien Natrium oder Natriumäthylat.

Die Darstellung des Acetessigesters[2]) geschieht so, daß man 250 g reinen, trockene Essigesters am Rückflußkühler mit 25 g frischem Natriumdraht oder -band[3]) versetzt, zwe bis drei Stunden gelinde kocht, bis alles Natrium verschwunden ist und noch warm mi ca. 160 ccm 50 %iger Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Schütteln mit 400 ccm gesättigter Kochsalzlösung werden die Schichten getrennt, die Esterschicht au dem Wasserbad abgedampft und im Vakuum fraktioniert. (Sp_{13} 71°, Sp_{754} 181°.)

Wie schon erwähnt, ist die Methode keiner großen Verallgemeinerung fähig. Aus Propionsäureester läßt sich in gleicher Weise α-Propionylpropionsäureester[4]) noch mit ca. 20 % Ausbeute darstellen,

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$$

α-Propionylpropionsäureester

aber bei den höheren Fettsäureestern versagt die Synthese. Glatter als die Fettsäureester reagiert auch hier (vgl. S. 536) Bernsteinsäureester, der in befriedigender Ausbeute unter intermolekularer Kondensation den zyklischen Sukzinylobernsteinsäureester[5]) liefert.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 & & & & & COOC_2H_5 & & \\ | & & & & & | & & \\ CH_2 & & C_2H_5OOC & & & CH - CO & & \\ | & & | & & & | \quad\quad | & & \\ CH_2 & + & CH_2 & = & & CH_2 \quad CH_2 & + & 2\,C_2H_5OH \\ | & & | & & & | \quad\quad | & & \\ COOC_2H_5 & & CH_2 & & & CO - CH & & \\ & & | & & & | & & \\ & & COOC_2H_5 & & & COOC_2H_5 & & \end{matrix}$$

2 Mol. Bernsteinsäureester — Sukzinylobernsteinsäureester

Zur **Darstellung von Sukzinylobernsteinsäureester** trägt man 10 g gekörntes Natrium[6]) in 38 g Bernsteinsäureäthylester ein und gibt 2—3 Tropfen absoluten Alkohol zu. Nach zehn Tagen wird die trockene Masse durchgesiebt, mit verdünnter Salzsäure eben sauer gemacht und das Unlösliche aus Alkohol umkristallisiert.

Will man zwei verschiedene Estermoleküle kondensieren, so benutzt man besser reines Natriumalkoholat.

$$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Benzoesäureester — Essigester — Benzoylessigester

Benzoylessigester[7]). Zur Darstellung des Esters wird ein Molekül alkoholfreies

---

[1]) Siehe Claisen, B. 20, 651 (1887); A. 297, 92 (1897); Michael, B. 29, 1794 (1896); 33, 3731 (1900); vgl. Posner, Synthetische Methoden, S. 323 (1903).

[2]) Wislicenus, A. 186, 161, 214 (1877).

[3]) Krustenfreie Stücke Natrium (einige Gramm mehr als nötig) werden mit der Natriumpresse (B. 28, 322 [1895]) zu Draht oder Band in ein Becherglas mit trocknem Petroläther oder Äther hineingepreßt, schnell mit Filtrierpapier getrocknet, gewogen und sofort verarbeitet. Es ist **sehr gefährlich, Natriumreste mit Wasser zu zerstören.** Zur gefahrlosen Vernichtung werfe man dieselben in ein hellbrennendes Ofenfeuer.

[4]) Hantzsch und Wohlbrück, B. 20, 1320, 2332 (1887).

[5]) Herrmann, A. 211, 308 (1882); Ebert, A. 229, 45 (1885); vgl. auch Baeyer, B. 18, 3454 (1885).

[6]) ***Darstellung von gekörntem Natrium.*** Natrium wird unter trockenem Toluol oder Xylol geschmolzen und bis zum Erkalten kräftig geschüttelt. Gröbere, aber für den vorliegenden Zweck bessere Körnung erzielt man mit Hilfe von Paraffin, das schließlich mit 50° warmem Ligroïn abgewaschen wird. Levy und Andreocci, B. 21, 1464 Anm. (1888).

[7]) D.R.P. 40747; Frdl. I, 217; Claisen u. Lowman, B. 20, 653 (1887); s. a. Wahl, C. r. 147, 72 (1908).

Natriumalkoholat[1]) mit einem Molekül Benzoesäureester zirka zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit zwei Molekülen Essigester gut durchgemischt und zirka zwei Tage auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Dann wird ein Molekül Eisessig und schließlich solange Wasser zugesetzt, als dasselbe eine Ölabscheidung bewirkt. Das Öl wird mit Sodalösung gewaschen und im Vakuum fraktioniert.

Besser werden Benzoylessigester und andere höhere β-Ketosäureester auf anderem Wege dargestellt (s. S. 554).

Ameisensäureester liefert mit Fettsäureestern usw. natürlich Aldehydosäureester[2]) (Formylfettsäureester)

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{H\cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Phenylessigester}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Formylphenylessigester}}{HCO\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

Die Ausführung der Reaktion geschieht in ganz ähnlicher Weise, aber meist bei Gegenwart von absolutem Äther. Die Ausbeuten sind bei den Formylfettsäureestern mittelmäßig, beim Formylbernsteinsäureester gut (60—70%). Der Formylessigester selbst ist unbeständig; er kondensiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Trimesinsäureester.

Die Ester zweibasischer Säuren mit längerer Kohlenstoffkette können eine analoge Kondensation im Molekül selbst erleiden. Diese sogenannte „intramolekulare Acetessigesterbildung" führt naturgemäß zu zyklischen β-Ketosäureestern.

$$\underset{\text{Pimelinsäureester}}{\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \end{matrix}} = \underset{\beta\text{-Ketohexamethylenkarbonsäureester}}{\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CH_2 - CH\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}} + C_2H_5OH$$

Das praktische Ergebnis hängt hier in erster Linie von der inneren Spannung des entstehenden Ringes ab; d. h. entsprechend der Baeyerschen Spannungstheorie entstehen die Derivate des Fünf- und des Sechsringes recht glatt, alle anderen aber entweder gar nicht oder in sehr schlechter Ausbeute. Die entstehenden Ester zeigen die normale Reaktionsfähigkeit der β-Ketosäureester (s. S. 554 u. 556) und sind daher synthetisch wichtig.

Darstellung von β-Ketopentamethylenkarbonsäureester[3]). 20 g Adipinsäureester werden mit einigen Tropfen absolutem Alkohol und 4,6 g Natriumdraht (s. S. 548, Anm. 3) eine halbe Stunde auf 100—110° erhitzt. Die erkaltete zerriebene Natriumverbindung wird in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Der Ester wird im Vakuum fraktioniert. Sp_{15} 110°. Genau so wird aus Pimelinsäureester β-Ketohexamethylenkarbonsäureester erhalten. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 60%, während β-Ketoheptamethylenkarbonsäureester aus Korksäureester nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht.

In analoger Weise reagiert Oxalsäureester mit den Estern der Fettsäuren und Arylfettsäuren unter Bildung von Ketodikarbonsäureestern.

$$\underset{\text{Oxalsäurediäthylester}}{C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Essigester}}{CH_3\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Oxalessigester.}}{C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

[1]) *Alkoholfreies Natriumalkoholat* stellt man dar, indem man Natrium in etwa 5 Teilen absoluten Alkohols in einem kurzhalsigen Kolben am Rückflußkühler löst und unter Erhitzen im Ölbad bis 200° im trocknen Wasserstoffstrom den Alkohol verjagt. Dann wird in einem angewärmten Mörser möglichst schnell gepulvert und sofort verarbeitet. Claisen, B. 22, 1010 (1889); Wislicenus, A. 186, 193 (1877). Über freiwillige Verbrennung von Alkoholaten s. Nef, A. 318, 177 (1901).

[2]) Wislicenus, B. 20, 2931 (1887); A. 363, 347 (1908).

[3]) Dieckmann, A. 317, 51, 93 (1901); B. 27, 102 (1894).

Zur **Darstellung von Oxalessigester**[1]) fügt man zu einem Molekül alkoholfreien Natriumäthylats (s. S. 549, Anm. 1) die zehnfache Menge absoluten Äthers und allmählich unter Schütteln ein Molekül Oxalester. Nachdem trübe Lösung eingetreten ist, gibt man etwas mehr als ein Molekül Essigester hinzu. Nach einigen Stunden wird die abgeschiedene Natriumverbindung abgesaugt, mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wird mit wenig Sodalösung gewaschen, getrocknet und verdampft und das Öl im Vakuum fraktioniert. Sp_{24} 131—132°. Ausbeute 60 % der Theorie.

Analog entstehen aus Propionsäureester, Buttersäureester, Phenylessigsäureester usw. mit Oxalester die entsprechenden höheren Ketodikarbonsäureester[2]).

Ester zweibasischer Säuren, welche zwei reaktionsfähige CH-Gruppen (vgl. S. 547) besitzen, können mit Oxalester ringförmige Ketosäureester[3]) liefern.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO \diagup CH - COOC_2H_5 \\ | \qquad | \\ | \qquad CH_2 \\ | \qquad | \\ CO \diagdown CH - COOC_2H_5 \end{array} + 2\,C_2H_5CH$$

Oxalester — Glutarester — Diketopentamethylendikarbonsäureester

Auch mit Ketonen geeigneter Konstitution läßt sich Oxalester in gleicher Weise kondensieren und liefert Diketomonokarbonsäureester.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5\,OOC \cdot COOC_2\,H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2\,H_5 + C_2H_5OH$$

Acetophenon — Oxalester — Benzoylbrenztraubensäureester.

Zur **Darstellung von Benzoylbrenztraubensäureester (Acetophenonoxalester)**[4]) werden 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und unter kräftigem Umrühren erst 48 g Acetophenon und dann 58,4 g Oxalester zugesetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit Äther zerrieben und die abgesaugte Natriumverbindung nach dem Trocknen auf Ton in Eiswasser gelöst und unter Eiskühlung durch Kohlensäure zersetzt. Der Ester kristallisiert aus. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Essigsäure noch etwas Ester ausfällen. Ausbeute 78 % der Theorie. Analog entsteht Acetbrenztraubensäureester[5]) in guter Ausbeute.

Die im vorstehenden erwähnten Ketosäureester lassen sich meist nicht zu den zugehörigen freien Ketosäuren[6]) verseifen, sondern erleiden hierbei, soweit sie Ketogruppen und Karboxylgruppen in β-Stellung zueinander enthalten, die charakteristischen Zersetzungen. (s. S. 555 u. 556.) Manche der aus Oxalester mit Estern oder Ketonen erhaltenen Ketokarbonsäureestern spalten beim einfachen Erhitzen Kohlenoxyd ab. So liefert Phenyloxalessigester, der aus Oxalester und Phenylessigester bequem entsteht (s. oben) bei wiederholter Destillation im Vakuum den synthetisch wichtigen Phenylmalonsäureester[7]).

$$C_2H_5\,OOC\,.\,CH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO \cdot COOC_2H_5 \end{array} \right. = C_2H_5OOC \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \right. + CO$$

Darstellung von Phenylmalonsäureester[7]). Man erhitzt Phenyloxalessigester im Vakuum. Anfangs steigt der Druck durch die CO-Entwicklung. Dann wird das Erhitzen

---

[1]) Wislicenus, A. 246, 316 (1888); B. 20, 3392 (1887).

[2]) Wislicenus, A. 246, 329—339 (1888); B. 20, 590, 592 (1887); 27, 1092 (1894); vgl. Rassow und Bauer J. pr. [2] 80 87 (1909).

[3]) Dieckmann, B. 27, 965 (1894); 30, 1470 (1897); 32, 1933 (1899); Wislicenus und Schwanhäusser, A. 297, 98 (1897); Rimini, G. 26, II, 374 (1896); Herrmann, A. 211, 308 (1882); Baeyer, B. 18, 3457 (1885); Claisen, B. 27, 1353 (1894); A. 284, 245 (1895).

[4]) Beyer und Claisen, B. 20, 2181 (1887); Wislicenus, B. 28, 812 (1895).

[5]) Claisen und Stylos, B. 20, 2188 (1887); s. a. B. 24, 116 (1891).

[6]) Über die Darstellung der freien Benzoylbrenztraubensäure, die aus ihrem Ester nicht erhältlich ist, s. Brömme und Claisen, B. 21, 1132 (1888).

[7]) Wislicenus, B. 27, 1093 (1894); vgl. Rassow und Bauer J. pr. [2] 80 87 (1909).

unterbrochen, so daß der Druck immer etwa zwischen 20 und 40 mm bleibt. Das Destillat wird nochmals destilliert. Sp_{14} 170—172°. Analog liefert Acetophenonoxalester (s. S. 550) durch Erhitzen auf 230—250° bis zum Aufhören der CO-Entwicklung und darauf folgende Vakuumdestillation ca. 50% Benzoylessigester[1]).

Kondensationen, die in gewisser Weise den oben geschilderten analog sind, führen zu Diketohydrindenkarbonsäureestern[2]) und Phtalidoxalestern[3]).

4. Einführung von Radikalen in den Acetessigester und Spaltung der so erhaltenen Ester. (Vgl. 2. Bd. 372 ff.)

(Acetessigestersynthese.)

Die vorstehend behandelte Synthese von Ketosäureestern erhält ihre Wichtigkeit erst dadurch, daß man speziell in den Acetessigester die mannigfaltigsten organischen Reste einführen kann, namentlich aber dadurch, daß die so erhaltenen höheren β-Ketosäureester bei der Verseifung nicht die zugehörigen β-Ketosäuren, sondern als deren Zerfallsprodukte die ungleich wichtigeren höheren Fettsäuren (oder Ketone) liefern.

a) Einführung von organischen Radikalen in den Acetessigester. Im Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und den analog konstituierten Estern zeigt die zwischen zwei CO-Gruppen stehende CH_2-Gruppe (vgl. S. 538) eine besonders große Reaktionsfähigkeit. Man kann durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natrium und aliphatischen Halogenverbindungen eines oder nacheinander beide Wasserstoffatome durch Alkylgruppen oder andere organische Radikale, wie Säurereste, Ketonreste u. a. m., ersetzen.

In Wirklichkeit ist der Verlauf dieser Reaktionen offenbar ein anderer[4]); da aber die schließlich resultierenden Produkte in der Tat durch Substitution in der CH_2-Gruppe des Acetessigesters zustande gekommen sind, soll der Bequemlichkeit wegen hier die genannte Formulierung der Reaktion beibehalten werden.

$$\text{I}\quad CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + Na = CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot COOC_2H_5 + H$$
$$\text{II}\quad CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot COOC_2H_5 + RJ = CH_3 \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COOC_2H_5 + NaJ$$
$$\text{III}\quad CH_3 \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COOC_2H_5 + Na = CH_3 \cdot CO \cdot C(Na)(R) \cdot COOC_2H_5 + H$$
$$\text{IV}\quad CH_3 \cdot CO \cdot C(Na)(R) \cdot COOC_2H_5 + R'J = CH_3 \cdot CO \cdot C(R')(R) \cdot COOC_2H_5 + NaJ$$

Die in den Acetessigester einzuführende Gruppe kann ganz beliebig variiert werden, wenn nur das in Reaktion tretende Halogenatom aliphatisch[5]), d. h. nicht direkt an einen zyklischen Kern gebunden ist. Von den verschiedenen Halogenverbindungen reagieren im allgemeinen die Jodverbindungen am besten.

Die Natriumverbindung des Acetessigesters braucht nicht isoliert zu werden, sondern alle Phasen der Reaktion können in der gleichen Lösung ausgeführt werden.

---

[1]) Wislicenus, B. 28, 812 (1895).

[2]) Wislicenus, A. 246, 347 (1888); 252, 72 (1889); B. 20, 593 (1887).

[3]) Wislicenus, A. 246, 342 (1888).

[4]) Claisen, B. 20, 646, 651 (1887); 21, 1154 (1888); 33, 3778 (1900); A. 277, 162 (1893); Brühl, B. 38, 220 (1905); Michael, J. pr. [2] 37, 486, 520 (1887); B. 29, 1794 (1896); 33, 3739 (1900); Wislicenus, A. 312, 52 (1900); Dieckmann, B. 37, 3372 (1904); Nef, A. 266, 52 (1891); 298, 202, 220, 256 (1897); vgl. Posner, Synthetische Methoden, S. 326 (1903).

[5]) Ausnahmen s. Heckmann, A. 220, 131 (1883); v. Richter, B. 21, 2470 (1888) u. a. a. O.: vgl. Kempf in vorl. Werke 2. Bd. 372.

Zur **Darstellung von Aethylacetessigester**[1]) wird die berechnete Menge Natrium (1 Atom) in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und nach dem Erkalten mit dem Acetessigester (1 Mol.) versetzt. Dann gibt man (ev. unter Kühlung) am Rückflußkühler allmählich etwas mehr als ein Molekül Jodäthyl zu (man nimmt den Überschuß um so größer, je flüchtiger die Halogenverbindung ist) und erhitzt, wenn nötig (eventuell unter erneutem Jodäthylzusatz), noch bis zur Beendigung der Reaktion, d. h. bis die Masse nicht mehr alkalisch reagiert (*feuchtes* Lackmuspapier). Dann wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand bis zur Lösung der Salze mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl (eventuell mit Äther) vom Wasser getrennt und, wenn nötig, im Vakuum destilliert. Zum Trocknen dieser Ester wird zweckmäßig nur Glaubersalz verwendet. Ausbeute 60 %. In ganz gleicher Weise werden auch höhere Alkyle[2]) und ungesättigte Alkyle[3]) eingeführt.

In dem so dargestellten Alkylacetessigester kann das zweite noch vorhandene reaktionsfähige *Wasserstoffatom* in ganz gleicher Weise *durch eine zweite Alkylgruppe ersetzt werden*, die nun von der ersten verschieden oder ihr gleich sein kann.

Zu diesem Zweck ist eine Isolierung des monoalkylierten Esters nicht nötig, vielmehr kann man die alkoholische Lösung, sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist (s. oben), mit einer der ersten gleichen Menge von Natriumäthylatlösung und dann wieder mit Halogenalkyl versetzen. Wieder wird erhitzt, bis neutrale Reaktion eingetreten ist und nun der **Dialkylacetessigester**[4]) in genau derselben Weise isoliert wie oben der Monoalkylacetessigester. So hat man z. B. *Diäthylacetessigester*[5]), *Diheptylacetessigester*[6]), *Diallylacetessigester*[7]), ferner z. B. *Methylpropylacetessigester*[8]), *Methylbenzylacetessigester*[9]) u. a. m. dargestellt.

Besitzen die einzuführenden Reste stark saure Eigenschaften, wie z. B. Nitrobenzylgruppen, *so erhält man schon* in der ersten Hälfte der Reaktion, d. h. bei Anwendung *eines* Atoms Natrium, *Dialkylacetessigester*[10]). Man kann übrigens auch in allen anderen Fällen in *einer* Operation das gleiche Alkyl zweimal einführen, wenn man von vornherein auf ein Molekül Ester zwei Moleküle Natriumäthylat und zwei Moleküle Halogenalkyl verwendet, doch sind die Ausbeuten schlechter als bei der Alkylierung in zwei Abteilungen.

Mit Dihalogenalkylen kann der *Acetessigester* je nach den Mengenverhältnissen und Versuchsbedingungen in *zweifachem Sinne reagieren*. Ein Molekül Dihalogenalkyl kann (A) mit *zwei* Molekülen Acetessigester *Diacetylparaffindikarbonsäureester* oder (B) mit *einem Molekül* Acetessigester *Acetylzyklopolymethylenmonokarbonsäureester* liefern:

$$\text{(A)}\quad \begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \end{array} + 2\,NaHC\!\left\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}\right. = \begin{array}{l} CH_2 - CH\!\left\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}\right. \\ | \\ CH_2 - CH\!\left\langle\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CO\cdot CH_3 \end{array}\right. \end{array} + 2\,NaBr$$

Äthylenbromid — Natracetessigester — Diacetyladipinsäureester

$$\text{(B)}\quad \begin{array}{l} CH_2\cdot Br \\ | \\ CH_2\cdot Br \end{array} + Na_2C\!\left\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}\right. = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!C\!\left\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}\right. + 2\,NaBr$$

Acetylzyklotrimethylenkarbonsäureester

---

[1]) Wislicenus, A. 186, 216 (1877); Conrad und Limpach, A. 192, 153 (1878); James, A. 226, 203 (1884). [2]) Jourdan, A. 200, 105 (1879); Guthzeit, A. 204, 2 (1880).

[3]) Fittig und Messerschmidt, A. 208, 92 (1881); James, A. 226, 207 (1884).

[4]) Conrad und Limpach, A. 192, 153 (1878). [5]) James, A. 226, 205 (1884).

[6]) Jourdan, A. 200, 112 (1879). [7]) Wolff, A. 201, 46 (1880).

[8]) Liebermann und Kleemann, B. 17, 918 (1884).

[9]) Conrad und Bischoff, A. 204, 179 (1880).

[10]) Lellmann und Schleich, B. 20, 434 (1887); Reissert, B. 29, 633 (1896); Romeo, G. 32, II, 355 (1902).

Von praktischer Wichtigkeit ist diese Abart der Acetessigestersynthese nicht. Die Ausführung[1]) schließt sich vollkommen an das oben Gesagte an. Häufig gehen beide Reaktionen (A und B) nebeneinander vor sich.

Mit halogensubstituierten Ketonen kann man vom Acetessigester zu Polyketokarbonsäureestern kommen

$$\underset{\text{Acetophenonbromid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br} + NaCH\begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} = \underset{\text{Phenacylacetessigester}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}} + NaBr$$

Phenacylacetessigester[2]) entsteht fast quantitativ durch einfaches Zusammengießen der alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Acetessigester, Natriumäthylat und Acetophenonbromid. Ähnlich wurden analoge Ester[3]) erhalten.

Diketokarbonsäureester entstehen auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigester, nur muß man hier wegen der Empfindlichkeit der Säurechloride gewöhnlich den Natracetessigester isolieren[4]).

Acetylacetessigester und **Acetylmethylacetessigester**[5]) entstehen aus Natriumacetessigester bez. Natriummethylacetessigester und Acetylchlorid. Analog entstehen Benzoylacetessigester[6]) und Phenylacetylacetessigester. Die Ausbeuten sind gut, zuweilen fast quantitativ.

Unter geeigneten Bedingungen kann man übrigens auch hier die Isolierung des Natracetessigesters umgehen, wie folgende Vorschrift für Benzoylacetessigester zeigt, die besonders gute Ausbeuten liefert[7]):

Darstellung von Benzoylacetessigester. Auf je 100 g Acetessigester werden 15,4 g Natrium in Alkohol zu 600 ccm gelöst und 90 ccm Benzoylchlorid in eine Bürette gefüllt. Man mischt nun den ganzen Acetessigester mit 300 ccm der Natriumäthylatlösung, kühlt auf 5° ab und läßt unter Turbinieren innerhalb 15 Minuten 45 ccm Benzoylchlorid zutropfen, indem man die Temperatur immer unter 10° hält. Nach einer halben Stunde werden in genau gleicher Weise 150 ccm Natriumäthylatlösung und 22,5 ccm Benzoylchlorid zugefügt und so fort, immer mit der Hälfte der vorhergehenden Portion, bis alles verbraucht ist. Nach zwölf Stunden wird das Natriumsalz abgesaugt und mit Äther gewaschen. Es liefert mit Wasser und Essigsäure unter Eiskühlung in üblicher Weise den freien Benzoylacetessigester.

Die Acidylacetessigester sind ziemlich unbeständig. Sie lassen sich weder weiter alkylieren[8]), noch kann man eine weitere Acidylgruppe in gleicher Weise[9]) in ihr Molekül einführen. Besonders leicht spalten die Acidylacetessigester eine der beiden vorhandenen Acidylgruppen ab, und zwar, wenn beide verschieden sind, diejenige niedrigeren Molekulargewichts, d. h. in den meisten

[1]) Perkin, B. 16, 2136 (1883); 19, 1241, 2046, 2557 (1886); 21, 740 (1888); Scherks, B. 18, 378 (1885); Perkin, Soc. 47, 840 (1885); 51, 837 (1887).

[2]) Paal, B. 16, 2866 (1883); Weltner, B. 17, 68 (1884).

[3]) Weltner, B. 17, 67 (1884); Kapf und Paal, B. 21, 1485 (1888).

[4]) Zur **Darstellung von Natracetessigester** wird 1 Mol. Acetessigester in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen an trocknem Äther, Benzol oder Ligroïn und dann mit 1 Atom Natrium als feiner Draht oder feingekörnt (s. S. 548 Anm. 3 u. 6) versetzt. Nach zehnstündigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Wislicenus, A. 186, 216 (1877); 242, 24 (1887); s. a. Bouveault und Bongart, Bl. [3] 27, 1038 (1902) und Conrad und Guthzeit, B. 19, 20 (1886).

[5]) James, A. 226, 211, 219 (1884).

[6]) James, A. 226, 220, (1884); E. Fischer und Bülow, B. 18, 2131, 2136 (1885); s. auch Conrad und Guthzeit, B. 19, 20 (1886).

[7]) Claisen, A. 291, 71 (1896). [8]) James, A. 226, 211—219 (1884).

[9]) Claisen, A. 277, 205 (1893); 291, 47, 110 (1896); B. 33, 1244 (1900).

Fällen die schon im Acetessigester vorhanden gewesene Acetylgrupppe. Aus dem eben erwähnten Benzoylacetessigester läßt sich auf diese Weise sehr glatt Benzoylessigester und wohl ganz ebenso auch Propionylessigester, Butyrylacetessigester usw. erhalten.

Die beste **Darstellungsmethode für Benzoylessigester**[1]) beruht darauf, daß man nach dem soeben beschriebenen Verfahren Benzoylacetessigester darstellt, diesen aber nicht isoliert, sondern von dem abgesaugten Natriumsalz je 40 g in 100 ccm Wasser löst, mit 9 g Salmiak und 25 ccm 10 $^0/_0$igem Ammoniak versetzt und unter Schütteln zehn Minuten auf 35—40° erwärmt, ausäthert und das erhaltene Öl im Vakuum rektifiziert. Sp_{18} 159—165°. Ausbeute gleich dem Gewicht des angewandten Acetessigesters.

Halogensubstituierte Säureester reagieren ebenfalls wie Halogenalkyle und liefern Ketodikarbonsäureester und Ketotrikarbonsäureester

$$\underset{\text{Na-Acetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Chloressigester}}{Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Acetbernsteinsäureester}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}} + NaCl$$

$$\underset{\text{Na-Acetbernsteinsäureester}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CNa \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}} + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = \underset{\text{Acettrikarballylsäureester}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}} + NaCl$$

Die **Arbeitsweise**[2]) ist dieselbe wie bei der gewöhnlichen Alkylierung des Acetessigesters. Die Ausbeuten sind meist gut.

Ebenso wie der Acetessigester und seine Derivate lassen sich auch alle anderen β-Ketosäureester[3]), wie Benzoylessigester usw., alkylieren, sofern sie nur an dem zwischen zwei CO-Gruppen stehenden Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthalten. Von größerer Wichtigkeit für die Synthese von Säuren ist dies nicht. Nur die zyklischen[4]) β-Ketosäureester (s. S. 549) haben in dieser Hinsicht noch einiges Interesse (s. S. 556).

Auch Ketone mit der Gruppierung $— CO — CH_2 — CO —$ oder $— CO — CH_2 — C_6H_5 —$ lassen sich wie der Acetessigester alkylieren und liefern mit halogensubstituierten Säureestern Ketosäureester[5]).

Durch Kondensation unter Wasserabspaltung lassen sich aus Acetessigester und Aldehyden Diketodikarbonsäureester (Alkylidenbisacetessigester, $\alpha\alpha'$-Diacetyl-β-alkyglutarsäureester) gewinnen.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Acetessigester}}{2\, CH_2\Big\langle\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}} = \underset{\substack{\text{Benzylidenbisacetessigester} \\ \alpha\alpha,\text{-Diacetyl-}\beta\text{-phenylglutarsäureester}}}{C_6H_5 \cdot CH\Big\langle\begin{matrix} CH\Big\langle\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ CH\Big\langle\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} \end{matrix}} + H_2O$$

Daß diese Kondensation unter anderen Bedingungen in anderem Sinne verläuft, ist bereits (S. 544) besprochen worden.

---

[1]) Claisen, A. 291, 71 (1896); Locquin, C. r. 135, 108 (1902).

[2]) Rach, A. 234, 36 (1886); Bischoff, A. 206, 313 (1881); Fittig und Gottstein, A. 216, 30 (1882); Weltner, B. 18, 790 (1885); Bone und Sprankling, Soc. 75, 839 (1899).

[3]) S. z. B. Pingel, A. 245, 84 (1888); Baeyer und Perkin, B. 16, 2130 (1883); Fittig, A. 216, 36 (1882); Hardtmuth, A. 192, 142, 146 (1878) usw.

[4]) Dieckmann, A. 317, 39 (1901).

[5]) Rattner, B. 21, 1321 (1888); V. Meyer und Oelkers, B. 21, 1305 (1888); Knoevenagel, B. 21, 1350 (1888); March, A. ch. [7] 26, 295 (1902); Claisen u. Zedel, B. 21, 3397 (1888); Reformatsky, J. pr. [2] 54, 469 (1896).

Methylenbisacetessigester[1]) entsteht aus einem Molekül Formaldehyd (1 kg wäßrige Lösung von 40%) und zwei Molekülen Acetessigester (3 kg), wenn man das Gemisch bei 5° mit Diäthylamin (10 g) versetzt, wobei die Temperatur nicht über 15° steigen darf. Nach dreitägigem Stehen unter 15° wird das Diäthylamin mit Wasserdampf abdestilliert. Das resultierende Öl ist nahezu rein. Es ist auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Ebenso wird Äthylidenbisacetessigester gewonnen.

Bei der Verarbeitung aromatischer Aldehyde ist die Temperatur von besonderer Wichtigkeit. Die hier gewünschte Kondensation tritt namentlich bei etwas höherer Temperatur ein[2]) (vgl. S. 544).

Zur **Darstellung von Benzylidenbisacetessigester** kondensiert man 2 Mol. Acetessigester (260 g) mit 1 Mol. Benzaldehyd (106 g) genau so mit Piperidin, wie dies früher S. 123—124) angegeben ist, mit dem Unterschiede, daß man die Kühlung unterläßt oder nur einige Stunden kühlt und dann bei Zimmertemperatur stehen läßt.

Über eine Abart der Acetessigestersynthese siehe S. 561.

b) Spaltung der substituierten Acetessigester.

Wenn man den Acetessigester und seine eben behandelten Derivate und Analogen verseift, so gelingt es nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (s. S. 508), die zugrunde liegenden Ketosäuren zu isolieren. Gewöhnlich findet gleichzeitig mit der Verseifung Zerfall statt, und zwar nach zwei Richtungen[3]). Entweder zerfällt die in Freiheit gesetzte β-Ketosäure in Kohlendioxyd und ein Keton (Ketonspaltung) vgl. S. 505).

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(x)(y) \cdot COOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH\!\begin{smallmatrix} x \\ y \end{smallmatrix} + CO_2$$

der es entstehen unter Wasseraufnahme zwei Moleküle Essigsäure bz. ein Molekül Essigsäure und ein Molekül einer höheren Säure $\begin{smallmatrix} x \\ y \end{smallmatrix}\!>CH \cdot COOH$ (Säurespaltung).

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(x)(y) \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot COOH + \begin{smallmatrix} x \\ y \end{smallmatrix}\!>CH \cdot COOH$$

Erstere Spaltung ist für die Synthese von Ketonen wichtig und wird bei diesen ausführlich behandelt. Für die Darstellung von Karbonsäuren kommt wesentlich die zweite Art der Spaltung in Betracht, die für höhere Säuren, die sich von der gleichzeitig entstehenden Essigsäure meist durch ihre geringe Wasserlöslichkeit sehr leicht trennen lassen, von ziemlich großer Bedeutung ist.

In der Tat finden gewöhnlich beide Arten der Spaltung gleichzeitig statt, und zwar sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Verseifung. Dies bewirkt, daß die Ausbeuten bei der „Acetessigestersynthese" häufig zu wünschen übrig lassen, und daß infolgedessen die „Acetessigestersynthese" für die Darstellung von Säuren vielfach von der „Malonestersynthese" (s. S. 557) verdrängt wurde.

Durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen kann man beliebig eine der beiden Spaltungen zur Hauptreaktion machen. Die hier hauptsächlich in Frage kommende „Säurespaltung" tritt im allgemeinen bei Verwendung konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge am meisten in den Vordergrund[4]).

---

[1]) Knoevenagel, D.R.P. 74885; Frdl. III, 894; s. a. B. 31, 2773 (1898); A. 281, (1894). [2]) Knoevenagel, B. 29, 172 (1896).

[3]) Wislicenus, A. 186, 221 (1877); 190, 257, 276 (1877).

[4]) Wislicenus, A. 186, 221 (1877); 190, 257, 276 (1878); 206, 308 (1881).

Zur **Darstellung von Aethyl-n-propylessigsäure**[1] **(Hexan-3-karbonsäure)** wird Äthyl-n-propylacetessigester (vgl. S. 552) mit 2 Teilen festem KOH, $^1/_3$ Teil Wasser und $^1/_3$ Teil Alkohol am Rückflußkühler vier Stunden über freier Flamme erhitzt. Dann wird die Masse mit Wasser versetzt, durch Ausäthern von Keton und unverändertem Ketosäureester befreit und angesäuert. Das ausfallende Öl wird rektifiziert. Sp_{760} 209°.

Allylessigsäure[2] wird erhalten, indem man zu 50 g Allylacetessigester (s. S. 552) am Rückflußkühler 3—4 Moleküle Kaliumhydroxyd in wenig Wasser zugibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird Wasser zugesetzt, der Alkohol und das Allylaceton weggekocht und mit H_2SO_4 angesäuert. Die Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat neutralisiert und eingedampft und die aus dem zurückbleibenden Salz mit verdünnter Schwefelsäure frei gemachte ölige Säure fraktioniert. Sp. 187—189°.

In ganz analoger Weise wird die „Säurespaltung" auch bei den andersartig substituierten Acetessigestern ausgeführt. Man erhält so aus den Diacetylparaffindikarbonsäureestern (S. 552) Paraffindikarbonsäuren, aus dem Acetylzyklopolymethylenmonokarbonsäureesterm (S. 552): Zyklopolymethylenkarbonsäuren, aus den Di- und Polyketokarbonsäureestern (S. 553) γ-, δ- usw. Ketosäuren[3] aus den Ketodi- und -trikarbonsäureestern (S. 554): zwei- und dreibasische Säuren[4] usw.

Aus den durch intramolekulare Acetessigesterbildung (S. 549) entstandenen und dann in normaler Weise alkylierten (S. 554) zyklischen β-Ketosäureestern erhält man durch die normale „Säurespaltung" α-Alkyladipinsäuren und α-Alkylpimelinsäuren[5]. Die so erhaltenen Säuren sind nun ihrerseits wiederum der Kondensation zu zyklischen β-Ketokarbonsäureestern zugänglich und durch die gleiche Reaktionsfolge weiter in $\alpha\alpha$-Dialkyladipinsäuren und $\alpha\alpha$-Dialkylpimelinsäuren überführbar.

Ausnahmsweise kann übrigens auch die „Ketonspaltung" (vgl. S. 555) substituierter Acetessigester usw. zur Darstellung von Karbonsäuren, nämlich von Ketonkarbonsäuren, dienen. In diesen Fällen wird gewöhnlich mit verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien verseift.

Acetbernsteinsäureester (s. S. 554) liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder besser mit Barytwasser fast nur Lävulinsäure[6].

$$\underset{\text{Acetbernsteinsäureester}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Lävulinsäure}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Die mit Hilfe von Oxalsäureester erhaltenen Ketodikarbonsäureester (s. S. 549 u. 550) liefern durch „Ketonspaltung" α-Ketokarbonsäuren.

Zur **Darstellung von Brenztraubensäure**[7] wird Oxalessigester (S. 550) mit 10%iger Schwefelsäure gekocht, und ganz analog erhält man aus Phenyloxalessigester Phenylbrenztraubensäure[8] (vgl. S. 415). Letztere Säure kristallisiert direkt aus:

$$\underset{\text{Phenyloxalessigester}}{\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \cdot COOC_2H_5 \end{array}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Phenylbrenztraubensäure}}{\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO - COOH \end{array}} + CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

---

[1] Kiliani, B. 19, 227 (1886).

[2] Fittig und Messerschmidt, A. 208, 92 (1881); s. a. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 36, 31; C. 98, II, 663.

[3] Die mit Säurechloriden erhaltenen Acidylacetessigester (S. 553) werden natürlich bei dieser Verseifung völlig gespaltet, weil sie in bezug auf alle Ketogruppen β-Ketosäureester sind (vorsichtige Spaltung s. S. 553).

[4] Conrad, A. 188, 220 (1877); Kressner, A. 192, 138 (1878); Wislicenus und Limpach, A. 192, 130 (1878); Miehle, A. 190, 327 (1877); Bischoff, B. 24, 2015 (1891). [5] Dieckmann, A. 317, 39 (1901); B. 27, 102 (1894).

[6] Conrad, A. 188, 222 (1877); s. a. Weltner, B. 17, 72 (1884); Emery, A. 295, 94 (1897). [7] Wislicenus, B. 19, 3225 (1886). [8] Wislicenus, B. 20, 592 (1887).

Zur Gewinnung von Karbonsäuren durch Spaltung substituierter Acetessigester usw. scheint auch eine noch andersartige Spaltung, die sogenannte „Esterspaltung“ in vielen Fällen brauchbar zu sein, obwohl über dieselbe noch keine umfassenden praktischen Erfahrungen vorliegen. Erwärmt man nämlich Mono- und Dialkylacetessigester mit Alkohol und Natriumalkoholat, so erhält man Essigester und die Ester der Alkyl- und Dialkylessigsäure[1], die leicht gereinigt und dann verseift werden können.

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(X)(Y) \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COOC_2H_5 + {X \atop Y}\!\!>\!CH \cdot COOC_2H_5$$

Auf eigenartige Weise gelingt auch eine Esterspaltung substituierter Acetessigester mit Hilfe von 1,8-Naphtylendiaminochlorhydrat[2]).

Hierher gehört anscheinend auch eine eigenartige Ringspaltung, die zu Dikarbonsäuren mit offener Kette führt. Wenn man nämlich o-Phenolkarbonsäuren mit Natrium in Alkohol behandelt, erhält man Pimelinsäuren[3]) bez. aus β-Naphtolkarbonsäuren Phenylen-essigpropionsäuren.

Der Verlauf dieser Reaktion ist so zu deuten, daß durch Reduktion z. B. der Salizylsäure Tetrahydrosalizylsäure entsteht, die tautomer mit einer Zykloketonkarbonsäure ist. Letztere spaltet sich als β-Ketosäure in normaler Weise nach dem Typus der Säurespaltung des Acetessigesters

Salizylsäure (OH, COOH) → Tetrahydrosalizylsäure (OH, COOH) → Tautomere Form (CH_2, CH_2, CH_2, CO, CH — COOH, CH_2) → Pimelinsäure (CH_2, CH_2, CH_2, COOH, CH_2 — COOH, CH_2)

Noch glatter verläuft die Reaktion bei Anwendung halogensubstituierter o-Phenolkarbonsäuren. So erhält man aus den drei Dibromkresotinsäuren die α-, β- und γ-Methylpimelinsäuren in einer Ausbeute von 60—80% der Theorie.

5. Einführung von Radikalen in Malonester und analoge Ester und Spaltung der so erhaltenen Ester.

(Malonestersynthese.)

In ganz gleicher Weise wie in den Acetessigester (S. 551) kann man auch in den Malonsäureester die mannigfaltigsten organischen Reste einführen. Verseift man die so erhaltenen Ester, so erhält man die zugehörigen substituierten Malonsäuren ${X \atop Y}\!\!>\!C\!<\!{COOH \atop COOH}$. Diese spalten aber beim Erhitzen sehr leicht Kohlensäure ab (s. S. 505) und liefern so sehr bequem die substituierten Essigsäuren ${X \atop Y}\!\!>\!CH \cdot COOH$, die auch durch die Acetessigestersynthese zugänglich sind. Vor letzterer hat aber die Malonestersynthese den Vorzug, daß hier die Spaltung nur in einer Richtung verläuft (vgl. S. 555) und infolgedessen die Ausbeuten meist viel besser sind.

---

[1]) Dieckmann, B. 33, 2670, 2681 (1900); 41, 1260, 1266 (1908).

[2]) Sachs, A. 365, 74 (1909).

[3]) Einhorn, B. 27, 331 (1894); A. 286, 257 (1895); 295, 173 (1897), D.R.P. 90566; Frdl. IV, 1318.

a) Einführung von organischen Radikalen in den Malonester. Ganz ebenso wie im Acetessigester lassen sich im Malonester die beiden Wasserstoffatome der zwischen den Karboxylgruppen stehenden CH_2-Gruppe durch Alkylgruppen, Säurereste, Ketonreste usw. ersetzen. Über die Theorie[1]) dieser Reaktionen gilt das früher (S. 551) Gesagte.

$$\text{I. } CH_2(COOC_2H_5)_2 + Na = NaCH(COOC_2H_5)_2 + H$$
$$\text{II. } NaCH(COOC_2H_5)_2 + RJ = (R)CH(COOC_2H_5)_2 + NaJ.$$
$$\text{III. } (R)CH(COOC_2H_5)_2 + Na = (R)(Na)C(COOC_2H_5)_2 + H$$
$$\text{IV. } (R)(Na)C(COOC_2H_5)_2 + R'J = (R)(R')C(COOC_2H_5)_2 + NaJ.$$

Auch die Anwendbarkeit sowie die praktische Ausführung dieser Synthese ist die gleiche wie bei der Acetessigester-synthese (S. 552), doch gelingt die Umsetzung hier noch viel leichter. Die Isolierung des Natriummalonesters ist hier niemals notwendig.

Zur **Darstellung von Aethylmalonsäurediäthylester**[2]) $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ werden 2,3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol gelöst, mit 16 g Malonsäurediäthylester[3]) und durch den Rückflußkühler nicht zu schnell mit 20 g Jodäthyl versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad ca. 1—2 Stunden, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert (feuchtes Lackmuspapier), verjagt den Alkohol, versetzt mit Wasser und nimmt den Ester mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wird rektifiziert. Sp. 206—208°. Ausbeute ca. 15 g.

Propylmalonsäurediäthylester[4]) soll am besten entstehen, wenn man das Gemisch von Malonester und Propyljodid in kleinen Portionen in die Natriumäthylatlösung einträgt, wobei man etwas kühlt, wenn lebhaftes Sieden eintritt.

Über das Verhalten saurer Alkylgruppen s. S. 552.

In gleicher Weise wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt und z. B. Äthylmethylmalonester[5]), Methylbenzylmalonester[6]) und andere analoge Ester[7]) dargestellt. Sind die beiden einzuführenden Alkylgruppen gleich, so kann man auch beide gleichzeitig einführen, indem man den Malonester von vornherein mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Halogenalkyl behandelt. Auf diese Weise läßt sich Diäthylmalonsäurediäthylester[8]) und seine Analogen bequem darstellen.

Auch die Einführung ungesättigter Reste, so die Darstellung von Allyl- und Diallylmalonester[9]) oder Butyl-allyl-malonester[10]) gelingt ganz glatt und mit vorzüglicher Ausbeute.

Aromatische Gruppen lassen sich im allgemeinen nicht in den Malonester einführen (vgl. S. 551), wohl aber läßt sich in dem auf andere Weise dargestellten Phenylmalonester (S. 550) das noch vorhandene Wasserstoffatom glatt durch Methyl-, Benzyl-, Allyl- usw. Reste ersetzen[11]).

Mit Dihalogenalkylen liefert Malonester in analoger Weise wie der Acetessigester (vgl. S. 552) je nach den Mengenverhältnissen entweder Paraffin-tetrakarbonsäureester oder Zyklo-polymethylen-dikarbon-

---

[1]) Siehe S. 551, Fußnote 4. [2]) Conrad, A. 204, 127, 134 (1880).
[3]) Darstellung des Malonesters s. S. 514; Conrad, A. 218, 131, Anm. (1883).
[4]) Stiassny, M. 12, 592 (1891). [5]) Conrad, A. 204, 146 (1880).
[6]) Ibidem S. 177; s. auch Krafft, B. 17, 1630 (1884).
[7]) S. z. B. Stiassny, M. 12, 594 (1891).
[8]) Conrad, A. 204, 138, 163 (1880); Guthzeit, A. 206, 362 (1881).
[9]) Conrad, A. 204, 168, 171 (1880). [10]) Ballo, B. 14, 335 (1881).
[11]) Wislicenus und Goldstein, B. 28, 815 (1895); B. 29, 2599 (1896).

säureester[1]). Als Zwischenprodukte entstehen Halogenalkylmalonester[2]).

$$CH_2\langle{}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + 2\,NaCH(COOC_2H_5)_2 = CH_2\langle{}^{CH_2-CH(COOC_2H_5)_2}_{CH_2-CH(COOC_2H_5)_2} + 2\,NaBr$$

Trimethylenbromid — Pentan-1,1,5,5-tetrakarbonsäureester

$$CH_2\langle{}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + Na_2C(COOC_2H_5)_2 = CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr$$

Zyklo-tetramethylen-dikarbonsäureester

Halogenalkyle mit mehr als zwei Halogenatomen an einem Kohlenstoff reagieren anormal[3]) So liefert Chloroform mit Malonester den ungesättigten Dikarboxylglutakonsäureester[4]).

Mit Hilfe von halogensubstituierten Ketonen erhält man Keto- oder Diketo-dikarbonsäureester. z. B. mit Bromacetophenon: Phenacyl- und Diphenacylmalon-ester[5]) (vgl. S.553).

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf trocknen Natriummalonester (vgl. S. 553) lassen sich ebenfalls Keto- oder Diketodikarbonsäureester[6]) darstellen, die natürlich als β-Ketosäureester bei der Verseifung deren charakteristisches Verhalten (vgl. S. 555) zeigen.

Bei Verwendung der Ester halogensubstituierter Säuren kommt man zu Tri- und Tetrakarbonsäureestern.

So erhält man z. B. Methyl-äthenyl-trikarbonsäureester[7]) aus Malonester mit α-Chlor- oder α-Brompropionsäureester. Die Ausbeute ist gleich der verarbeiteten Malonestermenge.

$${}^{CH_3}_{C_2H_5OOC}\rangle CHBr + NaCH(COOC_2H_5)_2 = {}^{CH_3}_{C_2H_5OOC}\rangle CH-CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr$$

α-Brompropionester — Methyl-äthenyl-trikarbonester

Die **praktische Ausführung** ist hier, wie in analogen Fällen[8]), die gleiche wie bei Verwendung einfacher Halogenalkyle. Zuweilen verläuft jedoch die Reaktion anormal. So erhält man an Stelle des zu erwartenden Trimethyläthenyltrikarbonsäureesters 1,3-Dimethyl-propan-1,3,3-trikarbonsäureester[9]) in einer Ausbeute von 44% der Theorie, wenn man 92 g warmen α-Bromisobuttersäureester zu einer heißen alkoholischen Lösung von 82 g Methylmalonsäurediäthylester und 10,8 g Natrium zusetzt und bis zur Neutralität erhitzt.

Ein derartiger anormaler Verlauf[10]) der Malonestersynthese ist durch-

---

[1]) Guthzeit und Dressel, B. 21, 2234 (1888); Perkin, B. 16, 208, 1793 (1883); B. 17, 54, 124, 450 (1884); B. 18, 3248 (1885); B. 19, 2038 (1886); B. 21, 736, 738, 741 (1888); Kipping, B. 21, 30ff. (1888); s. auch Perkin, Soc. 59, 798 (1891) und B. 35, 2091 (1902).

[2]) Willstätter, B. 33, 1162 (1900); Perkin, Freer, Soc. 51, 833 (1887); Fittig, Roeder, A. 227, 19 (1885).

[3]) Conrad und Guthzeit, B. 15, 2842 (1882); Zelinsky und Doroschewsky, B. 27, 3374 (1894); s. jedoch Dimroth, B. 35, 2883 (1902).

[4]) Conrad und Guthzeit, A. 222, 251 (1883).

[5]) Paal, B. 18, 3324 (1885); B. 19, 3144 (1886); B. 21, 3453 (1888).

[6]) Lang, B. 20, 1326 (1887); Bischoff, B. 16, 1044 (1883); B. 17, 2789 (1884); A. 239, 92 (1887); Wislicenus, A. 242, 24 (1887); Michael, J. pr. [2], 37, 475 (1888).

[7]) Bischoff, A. 214, 53 (1882).

[8]) Andere analoge Darstellungen s. Bischoff, A. 214, 38, 44, 61, 68 (1882); B. 21, 2089 (1888); Wislicenus, A. 242, 24 (1887); Polko, A. 242, 114 (1887); Barnstein, A. 242, 126 (1887); Auwers, A. 292, 137 (1896).

[9]) Auwers und Köbner, B. 24, 1929 (1891).

[10]) Perkin, Chem. News 74, 108 (1896); Montemartini, G. 26, II, 259 (1896); Emery, J. pr. [2] 53, 308 (1896); Bredt, A. 292, 121 (1896); Auwers, A. 292, 154, 183,

aus nicht selten, wenn die einzuführenden Reste sehr kompliziert sind. Bei der Acetessigestersynthese scheinen solche Anomalien weniger häufig einzutreten[1]).

Man erklärt das Auftreten dieser Anomalien dadurch, daß man eine Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem halogensubstituierten Ester und Addition von Natriummalonester an die entstandene Doppelbindung annimmt.

Zuweilen scheint es auch hier zweckmäßiger zu sein, unter Ausschluß von Alkohol zu arbeiten. So erhält man den analogen **Pentan-2,2,3-trikarbonester** (Methyläthyläthenyltrikarbonester)[2]) am besten, wenn man 13,4 g Natrium in 400 g Xylol staubfein suspendiert (S. 548, Anm. 6), mit 100 g Methylmalonsäurediäthylester 3 Stunden auf 150—160° und dann mit 115 g α-Brombuttersäureester am Rückflußkühler ca. 160 Stunden auf 180° bis zur Neutralität erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser geschüttelt, das Öl bis 190° abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sp_{16} 158—161°. (Ausbeute 60—70 g = 40 % der Theorie.)

Die Malonestersynthese läßt sich, abgesehen von den vielen Kombinationen der vorstehenden Reaktionen, noch dadurch erweitern, daß man im Malonester und in allen seinen Derivaten, die noch die Gruppe — $CH(COOC_2H_5)_2$ enthalten, das reaktionsfähige Wasserstoffatom nicht nur immer wieder durch Natrium, sondern auch durch Chlor oder Brom ersetzen[3]) und die so erhaltenen Halogenverbindungen in üblicher Weise mit beliebigen anderen Malonesterderivaten verketten kann[4]). Auf diese Weise hat man den Ester einer vierzehnbasischen Säure, den Oktoïn-tessara-kaideka-karbonsäure-ester $C_{50}H_{74}O_{28}$ aufgebaut.

Brommethyl-malonsäureester[5]) wird dargestellt, indem man 1 Mol. Methylmalonester allmählich mit einem Mol. Brom versetzt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen einleitet. Sehr zweckmäßig ist die Zugabe einer Spur Jod.

Auch Aldehyde lassen sich unter Wasserabspaltung mit Malonester kondensieren. Die eine Art dieser Kondensation, die zu ungesättigten Estern führt, ist bereits ausführlich (S. 538 und 543) besprochen worden. Namentlich aliphatische Aldehyde reagieren mit Malonester fast ausschließlich so, daß ein Molekül Aldehyd sich mit zwei Molekülen Malonester zu dem gesättigten Alkylidenbismalonester kondensiert. Als Kondensationsmittel dienen Amine.

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + \underset{\text{Malonester}}{2\,H_2C(COOC_2H_5)} = \underset{\text{Äthylidenbismalonester}}{CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \diagup CH(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}} + H_2O.$$

Zur **Darstellung von Methylen-bismalonester**[6]) versetzt man ein Gemisch von 32 g Malonester und 8 g 40 %iger Formaldehydlösung unter Eiskühlung mit 0,5 g Diäthylamin oder Piperidin, läßt 12 Stunden verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und fraktioniert das vom Wasser getrennte Öl im Vakuum. Sp_{12} 190—200° (197—198°). Ausbeute 30 g (90 % der Theorie).

Ganz analog reagieren alle anderen aliphatischen Aldehyde[7]), während aromatische Aldehyde nicht in diesem Sinne zur Reaktion zu bringen sind (vgl. dagegen S. 555).

---

217 (1896); 298, 168 (1897); B. 24, 1923 (1891); Bischoff, B. 24, 1041 (1891); Lawrence, P. Ch. S. 16, 154; C. 1900, II, 368. [1]) Bone und Sprankling, Soc. 75, 839 (1899).

[2]) Auwers, A. 298, 150 (1897).

[3]) Conrad und Bischoff, A. 209, 219 (1881); 214, 44 (1882); Guthzeit, A. 209, 232 (1881); Byk, J. pr. [2] 1, 27 (1870); Knoevenagel, B. 21, 1356 (1888); Ruhemann, B. 26, 2356 (1893).

[4]) Conrad und Bischoff, A. 214, 68 (1882); B. 21, 2116 (1888).

[5]) Ruhemann, B. 26, 2356 (1893). [6]) Knoevenagel, B. 27, 2346 (1894).

[7]) Knoevenagel, B. 31, 2587 (1898).

Ebenso wie Malonester lassen sich auch Zyanessigester[1], Benzylzyanid[2]) und der ungesättigte Glutakonsäureester[3]) (s. S. 563) alkylieren.

Zyanbernsteinsäureester[4]) wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 22 g Zyanessigester, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 ccm Alkohol und mit 25 g Chloressigsäureester versetzt und bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Dann wird der Alkohol verjagt, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Ester rektifiziert. Ausbeute gut.

Dimethyl-methylen-biszyanessigester[5]) wird erhalten, wenn man 36 g trocknes, reines Aceton und 150 g Zyanessigester unter Eiskühlung mit 15 Tropfen Diäthylamin versetzt, zuerst in Kältemischung, dann 24 Stunden möglichst kalt und schließlich einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Der Ester wird im Vakuum rektifiziert. Sp_{10} 186—188°. Ausbeute 16 % der Zyanessigestermenge.

Auch Aldehydzyanhydrine lassen sich recht glatt mit Zyanessigester und Benzylzyanid kondensieren und liefern alkylierte Bernsteinsäuren[6]). Auch aromatische Säuren lassen sich mit Aldehyden kondensieren[7]).

Eine weniger wichtige Abart dieser Synthese, die sich übrigens auch auf analoge Verbindungen, also auch auf β-Ketosäureester ausdehnen läßt, beruht darauf, daß man zwei Moleküle derartiger Verbindungen miteinander verketten kann, indem man ihren Natriumverbindungen das Natrium durch freies Halogen entzieht. Diese Synthese verläuft zwar manchmal ganz glatt, ist jedoch unzuverlässig. Bei den Ketosäureestern muß man die trockenen Natriumverbindungen verwenden, während man mit den Malonestern bei Gegenwart von Alkohol arbeiten kann.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_2H_5OOC\cdot CHNa \end{matrix} + \begin{matrix} CO-C_6H_5 \\ | \\ NaCH-COOC_2H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5-CO \quad CO-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5OOC\cdot CH-CH-COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

2 Mol. Natriumbenzoylessigester — Dibenzoylbernsteinsäureester

Zur **Darstellung von Dibenzoyl-bernsteinsäureester**[8]) wird trockner Natriumbenzoylessigester mit absolutem Äther zerrieben und allmählich mit der berechneten Menge Jod in Äther versetzt. Ein kleiner Jodüberschuß wird durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, der Äther verjagt und das Produkt aus Alkohol kristallisiert.

Acetylen-tetrakarbonsäureester[9]). Eine Lösung von 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit 16 g Malonester und bis zur Trübung mit Äther versetzt. Dann wird eine ätherische Lösung von 12,7 g Jod zugetropft, mit Wasser und Thiosulfatlösung durchgeschüttelt und der Äther verjagt. Ausbeute fast quantitativ.

In vielen analogen Fällen versagt die Synthese[10]). Dagegen ist sie zur Darstellung von Zyklo-polymethylen-karbonsäureestern wiederum brauchbar[11]).

Hier mag auch erwähnt werden, daß man in manchen Fällen Natriummalonester an die Doppelbindung ungesättigter Verbin-

[1]) Haller, C. r. 104, 1626 (1887); 105, 115, 170 (1887); 106, 1083 (1888); Bone und Sprankling, Soc. 77, 654 (1900); Reissert, B. 29, 638 (1896); Zelinsky, B. 21, 3165 (1888). [2]) A. Meyer, B. 21, 1306 (1888).

[3]) Henrich, B. 32, 670 (1899); s. a. Conrad und Guthzeit, A. 222, 261 (1883).

[4]) Haller, C. r. 106, 1413 (1888); C. r. 105, 169 (1887).

[5]) Komppa, B. 33, 3530 (1900).

[6]) Higson und Thorpe, Soc. 89, 1455 (1906); Avery und Upson, Am. Soc. 30, 600; C. 1908, I, 1778. [7]) Madsen, Arch. Pharm. 547, 65; C. 09, I. 747.

[8]) Baeyer und Perkin, B. 17, 60 (1884); s. a. B. 18, 953 (1885) und Harrow, A. 201, 144 (1880).

[9]) Bischoff und Rach, B. 17, 2781, 2786 (1884); s. a. A. 239, 110 (1887).

[10]) Bischoff u. Hausdörfer, A. 239, 110 (1887); 234, 54 (1886); B. 17, 2787 (1884).

[11]) Perkin, B. 17, 452 (1884); 18, 3250 (1885); 19, 1056, 2041, 2048 (1886); s. dagegen B. 21, 738 und Kipping, B. 21, 32 (1888).

dungen addieren und so höhere Säuren synthetisch darstellen kann[1]). Es scheint dies immer dann der Fall zu sein, wenn die Doppelbindung in der Nachbarschaft einer CO-Gruppe steht. Aus Acetylenkarbonsäureestern erhält man in gleicher Weise ungesättigte Säuren[2]), die z. B. für die Darstellung der Akonitsäure usw. von Wichtigkeit sind.

b) Verseifung der substituierten Malonester und Spaltung der entstehenden Säuren. Die Verseifung der substituierten Malonester verläuft meist ganz normal und führt zu den zugehörigen freien substituierten Malonsäuren. Nur ausnahmsweise tritt hier schon die gleich noch zu besprechende Spaltung ein. Ziemlich schwierig verseifbar sind die Ester der dialkylierten Malonsäuren.

Zur Verseifung[3]) wird der Ester meist mit überschüssiger wäßriger Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Lösung am Rückflußkühler gekocht. Z. B. werden 10 g Äthylmalonester zu einer kalten Lösung von 12,5 g Kaliumhydrat in 10 g Wasser allmählich zugesetzt. Es entsteht eine Emulsion, die beim Erwärmen plötzlich aufsiedet und dann noch zirka eine halbe Stunde gekocht wird, bis die Ölschicht verschwunden ist. Dann wird etwa auf das doppelte Volumen verdünnt, die dem angewandten Kali äquivalente Menge konzentrierter Salzsäure zugesetzt und die freie Äthylmalonsäure entweder direkt durch Ausäthern isoliert oder durch Zusatz einer höchst konzentrierten Chlorkalziumlösung erst als Kalksalz gefällt und dann mit konzentrierter Salzsäure und Äther gewonnen. Ausbeute etwa 50 % der Estermenge.

Für die schwieriger verseifbaren Dialkylmalonester[4]) nimmt man zweckmäßig alkoholische Kalilauge (s. S. 508 Anm. 2). Kocht man 40 g Dibenzylmalonester drei Stunden mit einer alkoholischen Lösung von 11 g Kaliumhydrat, so erhält man ca. 20 g **Dibenzylmalonsäure.**

Wenn in einer mehrbasischen Säure irgendwo im Molekül zwei Karboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom stehen, so wird, gleichgültig wie oft diese Gruppierung $C\langle{}^{COOH}_{COOH}$ sich wiederholt, beim Erhitzen der Säure stets eine der beiden Karboxylgruppen abgespaltet.

So liefern die substituierten Malonsäuren $^{X}_{Y}\rangle C\langle{}^{COOH}_{COOH}$ die substituierten Essigsäuren $^{X}_{Y}\rangle CH \cdot COOH$. Auf diese Weise erlaubt die Malonestersynthese eine bequeme und eindeutige Synthese höherer Fettsäuren und Arylfettsäuren, worauf ihre Hauptwichtigkeit beruht.

Buttersäure wird erhalten, wenn man Äthylmalonsäure bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 180° erhitzt (eine halbe Stunde) und dann destilliert. Sp. 162—163°. Ausbeute 80—90 % der Theorie. Ebenso entsteht Stearinsäure[5]) fast quantitativ aus Cetylmalonsäure.

Man kann häufig Verseifung und CO_2-Abspaltung in einer Operation ausführen, wenn man die Ester mit ziemlich starken Mineralsäuren längere Zeit kocht.

ββ-Dimethylglutarsäure[6]) **entsteht** direkt, wenn man Dimethylmethylenbiszyanessigester (S. 561) 5—6 Stunden mit 50 %iger Schwefelsäure kocht. **Glutarsäure**[7]) **entsteht** direkt, wenn man 10 g Methylenbismalonester (S. 560) mit 10 g starker Salzsäure und 10 g

---

[1]) Vorländer, A. 345, 158 (1906); Reinicke, A. 341, 80 (1905); Auwers, B. 28, 1130 (1895). [2]) Michael, J. pr. [2] 49, 20 (1894).
[3]) Conrad, A. 204, 132 (1880). [4]) Bischoff und Siebert, A. 239, 92 (1887).
[5]) Conrad, A. 204, 133 (1880); Krafft, B. 17, 1630 (1884).
[6]) Komppa, B. 33, 3530 (1900). [7]) Knoevenagel, B. 27, 2346 (1894).

Wasser etwa 6 Stunden am Rückflußkühler kocht, eindampft und im Vakuum destilliert. Sp_{10} 185—195°. Ausbeute 75 % der Theorie.

Ähnlich verläuft die beste Darstellungsmethode der Glutakonsäure[1]) aus Dikarboxylglutakonsäureester (S. 559).

Ausnahmsweise kann man die Verseifung ganz entbehren, wenn man von vornehcrein statt des Malonesters freie Malonsäure anwendet. Dies scheint aber nur bei der Kondensation mit Aldehyden (S. 560) möglich zu sein.

β-Isobutylglutarsäure[2]) **entsteht** direkt, wenn man 86 T. Valeraldehyd, 208 T. Malonsäure und 2 T. Piperidin 10 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und im Vakuum destilliert. Analog erhält man z. B. aus Önanthol und Malonsäure Nonylensäure oder aus Önanthol und Zyanessigsäure αγ-Dizyan-β-hexylglutarsäure, ferner Zitrylidenmalonsäure, Zitrylidenessigsäure u. a. m.

Man erhält nach einer der geschilderten Abarten der Malonestersynthese außer den jeweiligen zugehörigen Malonsäuren und den Alkyl- und Diakylessigsäuren noch folgende Gruppen von Säuren: ungesättigte Säuren, z. B. Allylessigsäure[3]) aus ungesättigt substituierten Malonestern (S. 558), zweibasische Säuren der Glutarsäurereihe, z. B. Pimelinsäure, Adipinsäure usw.[4]) aus Paraffin-tetrakarbonsäure-estern (S. 558), Zyklo-polymethylen-karbonsäuren, z. B. Zyklo-trimethylenkarbonsäure[5]) aus den entsprechenden Dikarbonsäureestern (S. 558), Ketosäuren, z. B. β-Benzoylpropionsäure[6]) aus den entsprechenden Ketodikarbonsäuren (S. 559) (sind die entstehenden Ketosäuren β-Ketosäuren, so zerfallen sie natürlich bei der Verseifung in üblicher Weise), substituierte Bernsteinsäuren, z. B. Isopropylbernsteinsäure[7]), Methyläthylbernsteinsäure[8]), die isomeren Dialkylbernsteinsäuren[9]) usw. aus den Tri- und Tetrakarbonsäureestern (S. 559) und schließlich die verschiedensten Polykarbonsäuren[10]) (vgl. S. 560). Die chlor- oder bromsubstituierten Säuren (S. 560) liefern bei der Verseifung mit Alkalien (Barytwasser) natürlich Oxydikarbonsäuren (Tartronsäuren)[11]) und durch normale Spaltung α-Oxymonokarbonsäuren. Schließlich liefern die Alkylidenbismalonester (S. 560) β-substituierte Glutarsäuren[12]). Natürlich wird bei der Verseifung der analogen Zyanverbindungen (s. S. 561) auch die Zyangruppe zur Karboxylgruppe verseift.

6. Seltner gebrauchte Säuresynthesen.

Außer den vorstehend besprochenen wichtigen Synthesen haben noch einige andere Reaktionen in speziellen Fällen für die Darstellung von Säuren

---

[1]) Guthzeit und Bolam, J. pr. [2] 54, 372 (1896).
[2]) Knoevenagel, D.R.P. 156560, Frdl. VII, 736.
[3]) Conrad und Bischoff, A. 204, 170 (1880).
[4]) Perkin, B. 18, 3249 (1885); 19, 2040 (1886); Kipping, B. 21, 37 (1888).
[5]) Perkin, B. 16, 1795 (1883); 18 3250 (1885); 19, 2041 (1886); 17, 450 (1884); 35, 2091 (1902).
[6]) Kues und Paal, B. 18, 3325 (1885).
[7]) Auwers, A. 292, 137 (1896).
[8]) Auwers, A. 298, 150 (1897).
[9]) Leuckart, B. 18, 2346, 2350 (1885); Bischoff, B. 21, 2089 ff. (1888); s. auch Auwers und Köbner, B. 24, 1929 (1891).
[10]) Bischoff, A. 214, 61 (1882); B. 21, 2116 (1888). Näheres siehe: Posner, Lehrbuch der synthetischen Methoden, 1903, S. 204 ff.
[11]) Guthzeit, A. 209, 233 (1881); Conrad, B. 13, 2160 (1880); 14, 619 (1881).
[12]) Knoevenagel, B. 27, 2345 (1894); 31, 2587 (1898).

Wert, ohne aber einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein. Diese Methoden mögen hier noch kurz erwähnt werden.

a) *Würtzsche Synthese.*

(Vgl. S. 530 und 2. Bd. 239.)

Ebenso wie man nach der einfachen Würtzschen Synthese aus zwei Molekülen eines Halogenalkyls mit Hilfe von Natriummetall durch Verkettung der Alkylreste Kohlenwasserstoffe synthetisiert, kann man aus zwei Molekülen halogensubstituierter Säureester zu zweibasischen und aus je einem Molekül Halogenalkyl und Halogenfettsäureester zu einbasischen Säuren gelangen. Im letzteren Falle verläuft jedoch die Reaktion wenig glatt, so daß die Darstellung einbasischer Säuren[1]) nach dieser Methode nicht in Frage kommt. Wohl aber kann man, namentlich unter Benutzung von Silber[2]) an Stelle des Natriums, einige zweibasische Säuren recht vorteilhaft so darstellen.

Zur **Darstellung von Di-isopropyl-bernsteinsäure**[3]) werden 140 g α-Bromisovalerianester in zwei Portionen mit gleichen Gewichtsmengen fein verteilten Silbers 6 Stunden auf 150° erhitzt. Ausbeute an Ester ca. 40 g.

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Ag_2 = \begin{array}{ccc} CH_3\ \ CH_3 & & CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup & & \diagdown\ \diagup \\ CH & & CH \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ COOC_2H_5 & & COOC_5H_5 \end{array} + 2\,AgBr$$

α-Bromisovalerianester — Diisopropylbernsteinester

Zur Verseifung werden gleiche Volumina Ester, Schwefelsäure und Wasser gekocht. Durch Wasserdampfdestillation wird die Säure im Destillat größtenteils als Anhydrid erhalten. Analog[4]) werden andere substituierte Bernsteinsäuren und zweibasische Säuren mit längerer Kohlenstoffkette erhalten. Die Ausbeuten sind infolge von Nebenreaktionen[5]) meist recht schlecht. An Stelle des Silbers kann auch feinverteiltes Kupfer[6]) angewandt werden.

Wichtig ist, daß infolge der Nebenreaktion auch die Konstitution der entstehenden Säure keineswegs mit Bestimmtheit vorauszusagen ist. Man erklärt die auftretenden Anomalien dadurch, daß man eine Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff annimmt[7]).

b) *Friedel-Craftssche Synthese und ähnliche Kondensationen.*

(Vgl. 2. Bd. 297.)

Läßt man Säurechloride bei Gegenwart von Alumiumchlorid auf aromatische Säuren einwirken, so erhält man analog der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Synthese aromatische Ketosäuren.

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5\cdot CO\cdot Cl} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5\cdot COOH} = \underset{\text{Benzoylbenzoësäure.}}{C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COOH} + HCl.$$

---

[1]) Schneider, J. 1869, 528; Zincke, B. 2, 738 (1869).
[2]) Wislicenus, A. 149, 220 (1869).
[3]) Auwers, A. 292, 167 (1896); Hell und Mayer, B. 22, 48 (1889).
[4]) Wislicenus, A. 149, 215, 220, 221 (1869); Hell und Rothberg, B. 22, 60 (1889).
[5]) Hell, B. 22, 48 (1889); 28, 2439, 2453 (1895).
[6]) Ince, Soc. 1, 157 (1848).
[7]) Hell und Rothberg, B. 22, 48, 60 (1889).

Die praktische Handhabung der in dieser Form unwichtigen Synthese z. B. für die Darstellung der m-Benzoylbenzoesäure[1]) entspricht völlig derjenigen bei der Kohlenwasserstoff- oder Ketonsynthese und ist 2. Bd. 297, 424 ausführlich behandelt.

In ganz gleicher Weise liefern die Chloride und Esterchloride zweibasischer Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen aromatische Ketosäuren[2]). Namentlich unter Benutzung von Oxalsäureesterchlorid[3]) (Äthoxalylchlorid) ist diese Methode recht brauchbar.

Zur **Darstellung aromatischer Glyoxylsäuren**[4]) wird zu molekularen Mengen des aromatischen Kohlenwasserstoffs und des Äthoxalylchlorids die anderthalbfache Menge des anzuwendenden Aluminiumchlorids an Nitrobenzol zugesetzt. Dann wird mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und allmählich mit einem Molekül Aluminiumchlorid versetzt. Die Masse wird mit Wasser zersetzt, das Produkt mit angesäuertem Wasser und schließlich mit Sodalösung gewaschen und abdestilliert. Beim Schütteln mit Sodalösung tritt schon partielle Verseifung ein, so daß man aus ihr einen Teil der Säure durch Ansäuern erhält. Der Ester wird mit Alkali verseift, mit Salzsäure (nicht Schwefelsäure!) angesäuert und die Glyoxylsäure durch Ausäthern gewonnen.

Auch die Anhydride zweibasischer Säuren reagieren in analoger Weise bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten.

Zur **Darstellung von Benzophenon-o-karbonsäure** (o-Benzolybenzoesäure)[5]) werden 100 g frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid unter Erwärmen in 1 kg reinen Benzols gelöst und in die heiße Lösung allmählich 150 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung behandelt. Aus der filtrierten Lösung wird die Säure beim Ansäuern gefällt.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + C_6H_6 = C_6H_4{<}^{CO \cdot C_6H_5}_{COOH}$$

Phtalsäureanhydrid — o-Benzoylbenzoësäure

Ganz analog[6]) reagiert Phtalsäureanhydrid mit den Homologen des Benzols, mit Halogensubstitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und mit Phenoläthern. (Über einen andersartigen Verlauf dieser Reaktion siehe S. 566.)

Sehr glatt reagiert ferner Bernsteinsäureanhydrid mit Benzol

---

[1]) Senff, A. 220, 250 (1883).

[2]) Bouveault, Bl. [3] 15, 1014 (1896); Ador, B. 13, 320 (1880); Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 416 (1888); Pechmann, B. 13, 1612 (1880); 15, 889 (1882); Claus, B. 20, 1375, 1376, 1378 (1887); Burker, A. ch. [6] 26, 435 (1892); Limpricht, A. 312, 110 (1900).

[3]) Jacobsen, B. 22, 1218 (1889); Bouveault, C. r. 122, 1062, 1207 (1895); Bl. [3] 15, 1014 (1896); 17, 363, 366, 940 (1897); vgl. Roser, B. 14, 940 (1881).

[4]) Bouveault, Bl. [3] 17, 363 (1897).

[5]) Pechmann, B. 13, 1612 (1880); Heller, Z. angewandt. Ch. 19, 669 (1906); s. a. Gabriel, B. 33, 448 (1900); D.R.P. 193961 C. 08, I, 1113; Heller u. Schülke, B. 41, 3627 (1908); Gräbe und Ullmann, A. 291, 9 (1896).

[6]) F. Meyer, B. 15, 636, 639 (1882); Nourrisson, B. 19, 2103 (1886); Bl. [2] 46, 204 (1886); Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 447, 454 (1888); Grande, G. 20, 124 (1890); Quenda, G. 20, 129 (1890); Lagodzinski, B. 28, 117 (1895); Limpricht, B. 28, 1134 (1895); A. 299, 300 (1898); 300, 228 (1898); 307, 305 (1899); 309, 96, 115 (1899); 312, 100 (1900); 311, 178 (1900); Rée, A. 233, 238 (1886); D.R.P. 75288; Frdl. III, 260.

und dessen Kernhomologen unter Bildung von aromatischen γ-Ketosäuren.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array}\!\!>O + C_6H_6 = \begin{array}{l} CH_2 - CO - C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Bernsteinsäureanhydrid — β-Benzoylpropionsäure

Zur **Darstellung von β-Benzoylpropionsäure** (Phenacylessigsäure)[1]) läßt man ein Gemenge von 10 T. Benzol, 1 T. Bernsteinsäureanhydrid und 1,5 T. Aluminiumchlorid vier Tage in der Kälte stehen, trägt es dann allmählich in viel Wasser ein, schüttelt und setzt von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zu. Die Benzollösung wird nach dem Abscheiden wiederholt mit kleinen Mengen Kalilauge geschüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt.

Sowohl mit Phtalsäureanhydrid (s. S. 565) (oder Phtalylchlorid) als auch mit Bernsteinsäureanhydrid (oder Sukzinylchlorid) geht die Reaktion unter gewissen Bedingungen weiter, indem jedes Molekül Säureanhydrid mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffs unter Wasserabspaltung reagiert. Es entstehen Laktone von Oxysäuren der Tri- bez. Diphenylmethanreihe.

$$C_6H_4\begin{array}{l} CO \\ \\ CO \end{array}\!\!>O + 2\,C_6H_6 = C_6H_4\begin{array}{l} C:(C_6H_5)_2 \\ \quad >O \\ CO \end{array} + H_2O$$

Phtalsäureanhydrid — Diphenylphtalid, Lakton der Triphenylkarbinol-o-karbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array}\!\!>O + 2\,C_6H_6 = \begin{array}{l} CH_2 - C:(C_6H_5)_2 \\ | \qquad\quad >O \\ CH_2 - CO \end{array} + H_2O$$

Bernsteinsäureanhydrid — γ-Diphenyl-γ-oxybuttersäurelakton

Diphenylphtalid[2]) wird dargestellt, indem man 60—70 g Aluminiumchlorid in ein konstant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g Benzol einträgt. Ganz analog entsteht das γ-Diphenyl-γ-oxybuttersäurelakton[3]) beim Eintragen von 60—80 g Aluminiumchlorid in ein Gemisch von 40 g Sukzinylchlorid und 400 g Benzol bei 20—25°.

Viel leichter als mit Kohlenwasserstoffen reagiert Phtalsäureanhydrid (oder Phtalylchlorid) im letzteren Sinne mit Phenolen. Die so entstehenden Laktone von Oxysäuren der Triphenylmethanreihe werden als Phtaleïne bezeichnet.

$$C_6H_4\begin{array}{l} CO \\ \\ CO \end{array}\!\!>O + 2\,C_6H_5\cdot OH = C_6H_4\begin{array}{l} C:(C_6H_4OH)_2 \\ \quad >O \\ CO \end{array} + H_2O$$

Phtalsäureanhydrid — Phenol — Phenolphtaleïn

Die Phtaleïne sind die Grundkörper einer wichtigen Reihe von Farbstoffen. Es sind infolgedessen sehr viele Repräsentanten[4])

---

[1]) Burcker, A. ch. [5] 26, 435, 449 (1882).

[2]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] 1, 523 (1884); Baeyer, A. 202, 50 (1880); Berchem, Bl. [2] 42, 168 (1884); Limpricht, A. 299, 300 (1898); v. Pechmann, B. 12, 2126 (1879); 13, 1612 (1880); Rée, A. 233, 239 (1886); Le Royer, A. 238, 356 (1887); Kircher, A. 238, 338 (1887); Lagodzinski, B. 28, 1427 (1895); Gräbe und Leonhardt, A. 290, 217 (1896); Gräbe und Blumenfeld, B. 30, 1115 (1897); Haller u. Umbrove, C. r. 129, 90 (1899); Severin, C. r. 130, 723 (1900); Bl. [3] 23, 686 (1900); Nölting, B. 17, 387 (1884).

[3]) Anger, A. ch. [6] 22, 313 (1891); Limpricht, A. 312, 115 (1900). — Vgl. Georgievics, M. 20, 450 (1899).

[4]) Literatur sehr umfangreich. S. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II, 2, 155 ff. (Leipzig, 1903, Veit & Co.).

dieser Körperklasse dargestellt worden, so daß hier nur einige wenige Beispiele gegeben werden können.

Zur **Darstellung von Phenolphtaleïn**[1]) wird 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenol und konzentrierter Schwefelsäure oder Zinnchlorid oder Chlorzink erhitzt. **Fluoreszeïn**[2]) entsteht aus 15 g Phtalsäureanhydrid, 22 g Resorzin und 7 g Chlorzink bei 180—210°, **Rhodamin**[6]) aus m-Aminophenol und Phtalsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure usw. Bei mehrwertigen Phenolen kann das Kondensationsmittel zuweilen ganz fortgelassen werden.

c) *Pechmannsche Kumarinsynthese.*

Zur Darstellung der sogenannten Kumarine, der Laktone von o-Oxyphenylakrylsäuren, führt eine besondere Methode. Wenn man Formylessigsäure (Oxymethylenessigsäure, Malonaldehydsäure) mit Phenolen und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so findet Kondensation so statt, daß das Hydroxyl der Formylessigsäure mit einem Wasserstoff in o-Stellung zum Phenolhydroxyl als Wasser austritt. Es entsteht Kumarin[3])

$$C_6H_5OH + HOCH:CH-COOH = \left[C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CH:CH\cdot COOH \end{matrix} + H_2O \right] = C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ CH:CH \end{matrix} + 2H_2O$$

Phenol — Formylessigsäure — o-Oxyphenylakrlysäure, o-Kumarsäure — Kumarin

Zur **Ausführung dieser Kondensation** wendet man nicht Formylessigsäure selbst an, sondern Äpfelsäure, die als α-Oxysäure (vgl. S. 504) beim Erhitzen mit Schwefelsäure Formylessigsäure liefert. Ein äquimolekulares Gemisch von Äpfelsäure und dem anzuwendenden Phenol wird mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure rasch bis zum Beginn der Gasentwicklung erhitzt, die man dann von selbst zu Ende gehen läßt. Die erkaltete Masse wird in Eiswasser gegossen[4]). Brauchbar für diese Reaktion scheinen alle Phenole mit Ausnahme des Phlorogluzins zu sein, die eine Orthostellung zur Hydroxylgruppe frei haben; doch reagieren die mehrwertigen Phenole glatter als die einwertigen.

In der Seitenkette alkylierte Kumarine entstehen ganz analog aus Phenolen mit Acetessigester, Monoalkylacetessigester, Benzoylessigester usw. Die β-Ketosäuren reagieren anscheinend als Enole.

$$C_6H_5OH + HO\cdot \underset{CH_3}{C}:CH-COOH = \left[C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \underset{CH_3}{C}:CHCOOH \end{matrix} + H_2O \right] = C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ \underset{CH_3}{C}:CH \end{matrix} + 2H_2O$$

Phenol — Acetessigsäure (Enolform) — β-Methylkumarin

So erhält man **β-Methylkumarin**[5]) und die analogen Verbindungen, indem man ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester mit dem Phenol in die vier- bis fünffache Menge konzentrierte Schwefelsäure eintropft und die Lösung nach einigen Stunden auf Eis gießt.

---

[1]) v. Baeyer, A. 202, 68 (1880).
[2]) v. Baeyer, A. 183, 1 (1876); Anschütz, B. 17, 1079 (1884) u. a. a. O.
[3]) D.R.P. 44002; Frdl. II, 68.
[4]) v. Pechmann, B. 17, 929 (1884); A. 264, 284 (1891).
[5]) v. Pechmann, B. 17, 932, 1646 (1884).
[6]) v. Pechmann und Duisberg, B. 16, 2122, 2127 (1883); v. Pechmann, B. 17, 2187 (1884); 32, 3681 (1899); 34, 421, 423 (1901).

In gleicher Weise reagieren die monoalkylierten Acetessigester[1]). Über die Verwendbarkeit der Phenole gilt das oben Gesagte, doch reagiert hier auch das Phlorogluzin. Dieses, wie andere mehrwertige Phenole mit mehreren freien Orthostellungen, kann sogar mit mehreren Acetessigestermolekülen derartig reagieren[2]).

Oxalessigester (S. 550) liefert Kumarinkarbonsäuren[3]).

III. Methoden zur Umwandlung von Karbonsäuren in andere Verbindungen. (Eliminierung der Karboxylgruppe.)

A. Umwandlung der Karboxylgruppe in verwandte Gruppen.

1. Säureester und Laktone.

Die Umwandlung der Karboxylgruppe COOH in die Säureestergruppe (Karboxalkylgruppe) COO(Alkyl) *wird kurz als Veresterung der Säure bezeichnet.*

Bei weitem die meisten Ester sind sehr beständige Körper, die sich, soweit sie nicht kristallisieren, bequem durch Destillation reinigen lassen. Eine Ausnahme machen gewisse Ketosäureester (s. S. 550, 553 und 555), Oxysäureester (s. S. 546) und Aminosäureester (s. S. 570).

In den weitaus meisten Fällen werden zur Veresterung von Säuren die beiden niedrigsten Alkohole, Methylalkohol und Äthylalkohol, verwandt. Die Methylester haben vor den Äthylestern den Vorzug, daß sie leichter kristallisieren und höher schmelzen. Hierbei kommt es darauf an, die betreffende Säure möglichst schnell und vollständig zu verestern, während man auf die völlige Ausnutzung der billigen Alkohole keinen Wert legt. Infolgedessen arbeitet man fast stets nach der gleichen Methode, von der man nur dann abgeht, wenn dieselbe versagt oder wenn man ausnahmsweise den Ester eines höheren, wertvolleren Alkohols darstellen will.

Die der Salzbildung im übrigen analoge Esterbildung[4])

$$\underset{\text{Karbonsäure}}{X \cdot COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{HOY} = \underset{\text{Ester}}{X \cdot COOY \cdot} + H_2O$$

ist eine umkehrbare Reaktion, d. h. das bei der Bildung entstehende Wasser wirkt wieder verseifend auf den Ester ein, so daß ein Gleichgewichtszustand eintritt und die Veresterung unvollständig bleibt. Um gute Ausbeuten an Ester zu erzielen, setzt man daher bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol meist wasserbindende Mittel zu.

Nur ausnahmsweise genügt zu letzterem Zweck schon ein Überschuß an Alkohol.

---

3) v. Pechmann und Duisberg, B. 16, 2126 (1883).

4) Hantzsch und Zürcher, B. 20, 1329 (1887).

5) Biginelli, G. 24, II, 491 (1894); v. Pechmann und Graeger, B. 34, 378 (1901); v. Pechmann und Krafft, B. 34, 422 (1901).

6) Theorie der Esterbildung: van 't Hoff, B. 10, 669 (1877); Thomsen, B. 10, 1023 (1877); Urech, B. 17, 2177 (1884); 19, 1700 (1886); Berthelot, Bl. 31, 341 (1879); Markownikoff, B. 6, 1177 (1873); Sapper, A. 211, 208 (1882) u. a. a. O.

Zur **Darstellung von Oxalsäure-dimethylester**[1]) genügt es, wasserfreie Oxalsäure in siedendem Holzgeist aufzulösen (Kristalle beim Abkühlen), und **Oxalsäure-diäthylester wird dargestellt,** indem man in ein auf 100—130° erhitztes Gemisch von Oxalsäure mit $^2/_3$ T. Alkohol nochmals ebensoviel Alkohol als Dampf einleitet. Dann wird destilliert. Sp. 185°.

Auch die aromatischen Aminosäuren lassen sich durch einfaches Kochen ihrer Chlorhydrate mit Alkohol verestern[2]).

Ganz besonders leicht tritt bei den γ- und δ-Oxysäuren die der Esterbildung vollkommen analoge **Bildung der Laktone** ein (vgl. S. 504). Die Leichtigkeit der Laktonbildung hängt von der Konstitution[3]) der Säure ab. Meist bildet sich das Lakton aber schon beim Abscheiden der Oxysäure in wäßriger Lösung, namentlich beim Erwärmen.

$$\underset{\gamma\text{-Oxyvaleriansäure}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\gamma\text{-Valerolakton}}{CH_3 \cdot \overset{O\text{———}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$$

Außerdem entstehen die Laktone aus den βγ- oder γδ-ungesättigten Säuren[4]) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder 50%iger Schwefelsäure oder auch bei der Destillation (vgl. S. 505).

$$\underset{\text{Brenzterebinsäure}}{(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot COOH} \xrightarrow{\text{destilliert}} \underset{\text{Isokaprolakton}}{(CH_3)_2 \cdot \overset{O\text{———}}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$$

γ-Laktone entstehen auch aus den γ-Halogenfettsäuren beim Erhitzen mit Alkali oder durch Destillation.

In ähnlicher Weise liefern γ-Ketosäuren beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ungesättigte γ-Laktone (vgl. S. 505).

$$\underset{\text{Lävulinsäure}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \left[CH_3 \cdot \overset{HO\ \ O\text{———}}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \right] \rightarrow \underset{\text{Angelikalakton}}{CH_3 \cdot \overset{O\text{———}}{C} = CH \cdot CH_2 \cdot CO}$$

Ganz ausnahmsweise hat man auch ein einziges β-Lakton[5]) erhalten können.

Völlig analog hinsichtlich der Laktonbildung verhalten sich die den γ- und δ-Oxysäuren entsprechend konstituierten o-Oxyphenylessigsäuren, o-Oxyphenylpropionsäuren und o-Oxyzimtsäuren (vgl. S. 536 und 567).

γ-Laktonkarbonsäuren spalten bei der Destillation CO_2 ab und liefern ebenfalls Laktone (eventuell neben ungesättigten Säuren [vgl. S. 537]).

In den meisten Fällen setzt man wasserentziehende Mittel zu, als welche fast ausschließlich Chlorwasserstoff und Schwefelsäure benutzt werden.

Methoden der Veresterung.

1. Hat der entstehende Ester einen niedrigen Siedepunkt, so ist es zweckmäßig, ihn gleich bei seiner Entstehung kontinuierlich abzudestillieren.

---

[1]) Erlenmeyer, J. (1874), 572. [2]) Salkowski, B. 28, 1922 (1895).
[3]) Hjelt, B. 24, 1237 (1891).
[4]) Fittig, B. 16, 373 (1883); Erdmann, A. 227, 247, 261 Fußnote (1885); Hjelt B. 29, 1857 (1896).
[5]) v. Baeyer und Villiger, B. 30, 1954 (1897).

Zur **Darstellung von Essigester** wird eine Mischung von gleichen Raumteile Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure im Ölbad auf 140° erhitzt. Bei dieser Temperatu läßt man ein Gemisch von gleichen Raumteilen Alkohol und Eisessig in demselben Maß zufließen, wie der gebildete Essigester abdestilliert.

2. Bei den höheren Säuren, bei denen dies Verfahre wegen des hohen Siedepunktes des Esters nicht zweck mäßig ist, verfuhr man früher so, daß man die Säure in überschüssigen Alkohol löste, mit Chlorwasserstoffgas sättigte, nach 24 stündigem Stehen noc kurze Zeit erhitzte und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohol den Ester durch Zusatz von Wasser abschied.

Neuere Arbeiten[1]) haben jedoch gelehrt, daß man fast stets mit vie geringeren Mengen des wasserentziehenden Mittels auskommen und das unbe queme und zeitraubende Sättigen mit Salzsäuregas vermeiden kann. Dies Verfahren, nach dem jetzt fast ausschließlich gearbeite wird, ist schon früher (S. 492) ausführlich beschrieben worden Namentlich bei Benutzung von Schwefelsäure ist dies Verfahren für präparativ Zwecke außerordentlich bequem und liefert vorzügliche Ausbeuten.

Häufig ist es praktisch, die fein gepulverte Säure in 5—10 Teilen konzentrierte Schwefelsäure zu lösen und so lange zu erwärmen, bis beim Erkalten keine Säure mehr aus kristallisiert. Diese Lösung wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Methylalkohol vermischt und nach vollendeter Reaktion mit gepulverter kristallisierter Soda neutralisiert. Der Ester wird dann mit Äther oder Chloroform aufgenommen[2]).

In manchen Fällen benutzt man auch jetzt noch die Sättigung mit Salzsäuregas, weil man hier in der Kälte arbeiten kann, so bei zersetzlichen Säuren, die das Kochen bei Gegenwart der Mineralsäure nicht vertragen.

Darstellung von Acetondikarbonsäureester[3]). In 100 g (roher) Säure (s. S. 589) und 150 ccm absoluten Alkohols leitet man einen kräftigen Strom Salzsäuregas ein, bis eben eine Kohlensäureentwicklung beginnt. Dann leitet man unter dauernder Kühlung langsam bis zur Sättigung weiter ein. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte gießt man in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Das abgeschiedene Öl und die eingeengten Ätherextrakte werden mehrmals mit kleinen Mengen Sodalösung geschüttelt (bis letztere sich beim Ansäuern trübt), mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Sp_{12} 138°. Ausbeute 60—70 g.

Auch zur Veresterung von aliphatischen Aminosäuren scheint das Sättigen mit Salzsäuregas den Vorzug vor dem anderen Verfahren zu verdienen.

Glykokollesterchlorhydrat[4]) **erhält man** durch Sättigen des Gemisches von Glykokollchlorhydrat und absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff, vierstündiges Kochen am Rückflußkühler. Nach 12 Stunden wird das Chlorhydrat abgesaugt und die Mutterlauge noch eingeengt. Der **freie Glykokollester**[5]) wird folgendermaßen erhalten: 50 g Chlorhydrat werden mit 25 ccm Wasser übergossen, mit 100 ccm Äther überschichtet und unter starker Kühlung mit 40 ccm 33%iger Natronlauge und schließlich mit Pottasche bis zur dickbreiigen Konsistenz versetzt. Nach dem Schütteln wird der abgetrennte Äther mit Pottasche und gebranntem Kalk scharf getrocknet und verdampft.

3. Will man Phenolester von Säuren darstellen, so benutzt man Phosphoroxychlorid als wasserentziehendes Mittel, oder meist besser eine der weiter unten beschriebenen Methoden.

---

[1]) E. Fischer und Speier, B. 28, 1150, 3252 (1895).
[2]) H. Meyer, M. 24, 840 (1903); 25, 1201 (1904).
[3]) v. Pechmann, A. 261, 155 (1891); Jerdan, Soc. 75, 809 (1899).
[4]) Curtius und Goebel, J. pr. [2] 37, 159 (1887).
[5]) E. Fischer, B. 34, 436 (1901); Curtius, J. pr. [2] 37, 150 (1888).

Salizylsäure-phenylester[1]) **entsteht** beim Erhitzen von Salizylsäure und Phenol (oder besser der Natriumsalze beider) mit Phosphoroxychlorid auf 120—135°. Analog wird Weinsäurediphenylester[2]) dargestellt.

4. Obwohl die Esterifizierungsgeschwindigkeit verschiedener Säuren verschieden ist (vgl. S. 502), versagt die Methode der Esterdarstellung aus den freien Säuren nur selten. Dies ist der Fall, wenn die Karbonsäure oder der Alkohol selbst von der Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht verändert wird (z. B. bei der Veresterung mit tertiären Alkoholen, s. S. 574), namentlich aber bei aromatischen Karbonsäuren, bei denen beide Orthostellungen zur Karboxylgruppe besetzt sind[3]). Alles Nähere hierüber ist schon früher (S. 505) mitgeteilt worden. In diesen Fällen wird der Ester oft durch Umsetzung der Silbersalze mit Jodmethyl oder Jodäthyl oder der Säurechloride mit den Alkoholen erhalten (s. unten). Die Darstellung von Methylestern aus dem Silbersalz ist in neuerer Zeit durch die Verwendung des Dimethylsulfats fast völlig verdrängt worden (s. unten).

So wird **Chinasäureäthylester**[4]) durch halbstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl oder Oxalsäure-allylester[5]) aus oxalsaurem Silber, Allyljodid und Äther gewonnen. Die Jodverbindungen sind für diese Umsetzung am besten geeignet und reagieren auch in Fällen, in denen Chlorverbindungen versagen[6]).

Essigsäure-glykolester (Glykolacetat) wird erhalten, wenn man 60 g Äthylenbromid und 60 g Kaliumacetat unter Zusatz von 20 g Eisessig zwei Stunden lebhaft sieden läßt, abdestilliert und das Destillat nochmals mit 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumacetat drei Stunden kocht. Sp. 186°. Ausbeute ca. 70 g. Die Verwendung der Kaliumsalze empfiehlt sich besonders zur Umsetzung von Chlor- und Bromalkylen.

5. Außerordentlich bequem gestaltet sich die Darstellung von Methylestern aus dem Alkalisalz der betreffenden Säure mit Hilfe des käuflichen Dimethylsulfats[7]), doch soll nicht versäumt werden, auf die große Giftigkeit dieses Körpers hinzuweisen[8]). Natürlich wird auch diese Methode im allgemeinen nur dann angewendet, wenn die gewöhnliche Veresterungsmethode versagt.

Veresterung mit Dimethylsulfat. 5 g Säure (z. B. 2,4,6-Tribrombenzoesäure, die sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern läßt, oder Stearinsäure, Essigsäure usw. usw.) werden in einem kleinen Überschuß Normallauge gelöst und nach Zusatz von 2 Mol. Dimethylsulfat eine halbe Stunde kräftig geschüttelt. Dann wird ebensolange auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten alkalisch gemacht und der Ester abfiltriert oder mit Dampf abdestilliert. Bessere Ausbeuten erhält man meist, wenn man das trockene Kaliumsalz der Säure mit $1^2/_3$ Molekülen Dimethylsulfat im Destillierkölbchen allmählich erhitzt, bis kein Ester mehr überdestilliert. So erhält man aus 5 g Kaliumbenzoat und 5 ccm Dimethylsulfat bei 160—210° 4,2 g Benzoesäureester.

Etwa vorhandene Hydroxyl- oder Aminogruppen können durch Dimethylsulfat gleichzeitig methyliert werden.

---

[1]) Nencki, J. pr. [2] 25, 282 (1882); D.R.P. 38973; Frdl. I, 237; Seifert, J. pr. [2] 31, 467 (1885); s. a. D.R.P. 69289; Frdl. III, 836; DRP. 96105; Frdl. V, 749.

[2]) Kreis, DRP. 101860; Frdl. V, 927; s. a. Weiß, B. 26, 1699 (1893); DRP. 55027; Frdl. II, 529.

[3]) Literatur s. S. 505, Fußnote 4. Siehe auch Graebe, B. 33, 2026 (1900).

[4]) Hesse, A. 110, 340 (1859).

[5]) Hofmann und Cahours, A. 102, 294 (1857).

[6]) Meyer und Jugilewitsch, B. 30, 780 (1897).

[7]) Werner und Seybold, B. 37, 3658 (1904); v. Liebig, B. 37, 4036 (1904) [.]. Meyer, B. 37, 4144 (1904); Gräbe, A. 340, 244 (1905).

[8]) Chem. Industrie, 23, 559 (1900).

6. Wenn alle anderen Mittel versagen, kann man den Methylester einer Säure manchmal mit Hilfe des (sehr giftigen) **Diazomethans** erhalten[1]).

Über **Darstellung von Diazomethan** s. 2. Bd. 340.

Die fein pulverisierte trockene Säure wird in trockenem Äther suspendiert und so lange mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, als noch Stickstoffentwicklung auftritt. Man kann auch in anderen Lösungsmitteln arbeiten.

7. Die Darstellung von Estern aus dem Säurechlorid und dem Alkohol oder dessen Natriumverbindung eignet sich, abgesehen von den Fällen, in denen die gewöhnliche Veresterung versagt, besonders zur Gewinnung von Phenolestern. Es ist nicht nötig, das Säurechlorid in reinem Zustande zu isolieren, vielmehr gilt das schon bei der Amiddarstellung (S. 492 ff.) Gesagte (vgl. auch S. 498).

Zur **Darstellung von Terephtalsäure-dimethylester**[2]) erwärmt man die rohe Säure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid bis zur Verflüssigung und kocht mit überschüssigem Methylalkohol eine Stunde am Rückflußkühler. Der Ester kristallisiert beim Erkalten aus. Ausbeute 90 %.

An Stelle der freien Säuren kann man bei diesem Verfahren auch deren Alkalisalze benutzen[3]). Phenolester können ganz analog erhalten werden[4]). Bei niedrigeren aliphatischen Säuren kann an Stelle des Phosphorpentachlorids Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid benutzt werden[5]).

8. Sehr bequem, namentlich zur schnellen Herstellung kleiner Estermengen, ist das als Schotten-Baumannsche Methode bekannte Acylierungsverfahren und seine Abarten, bei denen man in der Regel das reine Säurechlorid gebraucht. Da letzteres meist im Überschuß verwendet und infolgedessen nicht ausgenutzt wird, benutzt man diese Methoden hauptsächlich dann, wenn die Säure relativ wertlos und die Ausnutzung des zu veresternden Alkohols die Hauptsache ist, d. h. hauptsächlich zur Herstellung der verschiedensten Essigsäure- und Benzoesäureester.

a) Aus aromatischen Säurechloriden und Alkoholen oder Phenolen kann man die Ester meist am bequemstem bei Gegenwart von überschüssiger Lauge in wäßriger Lösung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen darstellen (Schotten-Baumannsche Methode)[6]).

Benzoesäure-phenylester wird erhalten, wenn man 0,5 g Phenol in 5 ccm Wasser löst, 0,5 ccm Benzoylchlorid zufügt und mit 10—20 %iger Natronlauge unter gelindem Erwärmen schüttelt. Mit Alkoholen geht die Veresterung ganz ohne Erwärmen vonstatten. Die Reaktion der Flüssigkeit soll immer alkalisch bleiben. Gewöhnlich wendet man für jede Hydroxylgruppe ca. 7 Mol. NaOH und 5 Mol. Benzoylchlorid an. Ausbeuten gut, manchmal quantitativ, auf die angewandte Alkohol- oder Phenolmenge berechnet[7]).

b) Für die Verarbeitung von Alkoholen und Phenolen, die gegen Alkali empfindlich sind, sowie zuweilen zur partiellen Veresterung mehr-

---

[1]) v. Pechmann, B. 31, 501 (1898); Herzig und Wenzel, M. 22, 229 (1901); D.R.P. 92789; Frdl. IV, 1247; D.R.P. 95644; C. 98, I, 812.

[2]) Baeyer, A. 245, 140 (1888). [3]) S. z. B. Laar, J. pr. [2] 20, 263 (1879).

[4]) S. z. B. D.R.P. 38973; Frdl. I, 237. [5]) D.R.P. 70483 u. 71446; Frdl. III, 855, 856.

[6]) Schotten und Baumann, B. 17, 2545 (1884); 19, 3219 (1886); v. Pechmann, B. 25, 1045 (1892); Skraup, M. 10, 390 (1891). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl. (1909), S. 525 ff.

[7]) Ist der entstehende Benzoesäureester selbst noch saurer Natur, so daß er sich durch Alkali nicht von der stets nebenbei entstehenden Benzoesäure trennen läßt, so gelingt diese Trennung oft durch Äther oder Petroläther, in denen Benzoesäure leicht löslich ist.

wertiger Phenole empfiehlt sich die Einhornsche Modifikation[1]) unter Anwendung von Pyridin, die auch die Benutzung aliphatischer Säurechloride erlaubt.

Die Alkohole oder Phenole werden in 5—10 T. Pyridin gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Säurechlorid allmählich zugetropft. Nach 6—8 Stunden wird unter Kühlung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich der Ester abscheidet. Essigsäureester kann man nach dieser Methode sogar in saurer Lösung, nämlich in pyridinhaltigem Eisessig mit Acetylchlorid darstellen.

9. Es ist nicht einmal immer nötig, das Säurechlorid darzustellen, vielmehr reagiert häufig die freie Säure bei Gegenwart von Phosgen im gleichen Sinne. Auf diese Weise lassen sich Ameisensäure-, Propionsäure-, Valeriansäureester u. a. darstellen.

So wurde **Ameisensäure-eugenolester**[1]) erhalten, indem 3 g Eugenol in 30 g Pyridin gelöst, mit 6 g kristallisierter Ameisensäure versetzt und in die gekühlte Flüssigkeit 5 g Phosgen eingeleitet wurden.

10. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit kann man nach der Claisenschen Methode[2]) arbeiten, wenn man indifferente Lösungsmittel anwendet und die entstehende Salzsäure mit kalzinierter Soda oder mit trockner Pottasche bindet.

Benzoesäure-phenylester entsteht, wenn man 19 g Phenol in Benzol löst und mit 42 g feingepulverter Pottasche und 28 g Benzoylchlorid versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ausbeute 31 g.

11. Mit **Acetylchlorid** arbeitet man auch häufig ohne Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, indem man den Alkohol oder das Phenol direkt mit dem Säurechlorid in der Kälte oder in der Hitze mit oder ohne indifferente Verdünnungsmittel umsetzt und das überschüssige Chlorid durch Abdampfen oder durch vorsichtiges Zerstören mit Wasser entfernt[3]).

12. Merkaptane und ihre Natriumverbindungen liefern mit Säurechloriden ganz analog Ester der Thiolsäuren. (Siehe unter Sulfhydril-Gruppe.)

13. Auch aus Säureanhydriden und Alkoholen kann man bequem Ester darstellen.

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + ROH = CH_3 \cdot COOR + CH_3 \cdot COOH$$

Da aber hierbei immer nur die Hälfte der Säure ausgenutzt wird, benutzt man diese Methode fast ausschließlich zur Darstellung von Estern der billigen Essigsäure mit relativ wertvollen Alkoholen (Acetylierung).

Acetylierung nach Liebermann. Gewöhnlich wird der zu veresternde Alkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (oder Chlorzink oder konzentrierter Schwefelsäure)[4]) längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Dann wird entweder in einer offenen Schale das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbad verdunstet oder die ganze Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert, wobei sich die Acetylverbindung abscheidet. Zuweilen muß man zur Acetylierung auch unter Druck über den Siedepunkt des Essigsäureanhydrids erhitzen, während andrerseits manche Alkohole, namentlich bei Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure, schon in der Kälte acetyliert werden. Durch Verdünnen des Anhydrids mit Eisessig und Anwendung niedriger Temperaturen kann man auch partielle Acetylierungen[5]) ausführen.

Die quantitative Acetylierung von Alkoholen und Phenolen gelingt vorzüglich mit einem Gemisch von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin, das haltbar ist[6]).

[1]) Einhorn, A. 301, 95 (1898). [2]) Claisen, B. 27, 3182 (1894).

[3]) S. z. B. D.R.P. 103857; Frdl. V, 745; Bischoff, B. 24, 2007 (1891); Aschan, A. 271, 281 (1892). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl. (1909), S. 499 ff.

[4]) Liebermann u. Hörmann, B. 11, 1619 (1878); Franchimont, C. r. 89, 711 (1879); Erwig und Königs, B. 22, 1457 (1889); D.R.P. 103581; Frdl. V, 879; Skraup, M. 19, 458 (1898). Näheres s. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl. (1909), S. 503 ff. [5]) D.R.P. 103857; Frdl. V, 745. [6]) Verley u. Bölsing, B. 34, 3354 (1901).

Ameisensäureester[1]) kann man mit Hilfe des gemischten Ameisensäure-Essigsäureanhydrids darstellen.

Wichtig ist es, daß man aus den Anhydriden zweibasischer Säuren durch Einwirkung eines Moleküls des betreffenden Natriumalkoholats bequem zu den Monoestern (Estersäuren) zweibasischer Säuren[2]) gelangt, daß sich also auf diesem Wege die partielle Veresterung zweibasischer Säuren bequem ausführen läßt.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \!\!>\! O + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COONa \end{array}$$

Bernsteinsäureanhydrid — Na-Salz des Bernsteinsäuremonoäthylesters

Zur **Darstellung des sauren Esters der Tetramethylbernsteinsäure**[3]) löst man in Methylalkohol erst ein Atom Natrium und dann ein Molekül des Säureanhydrids, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand (Na-Salz) in Wasser und säuert an.

Unsymmetrisch gebaute zweibasische Säuren liefern zwei verschiedene Monoester. Bei dem eben erwähnten Verfahren entstehen diese beiden isomeren Monoester gleichzeitig[4]), hauptsächlich wird aber das stärker saure Karboxyl verestert, es entsteht also derjenige Monoester, der bei der halbseitigen Verseifung des neutralen Esters (s. S. 509) nicht erhältlich ist, so daß sich diese beiden Methoden ergänzen[5]).

Daß man Säureester auch aus Säurenitrilen erhalten kann, ist bereits (S. 514) erwähnt worden.

Die Ester tertiärer Alkohole lassen sich nach den gewöhnlichen Methoden nur schwierig gewinnen, weil diese Alkohole sehr leicht unter Wasserabspaltung in Olefine übergehen. Dieser Übelstand läßt sich durch folgende Methode vermeiden, die natürlich auch für andere Alkohole und Phenole verwendbar ist. Aus dem zu veresternden Alkohol R·OH entsteht mit Methyl-(oder Äthyl-)magnesiumchlorid (s. S. 527) leicht die entsprechende Verbindung ROMgCl, und diese liefert mit dem Anhydrid oder Chlorid der Karbonsäure den gewünschten Ester.

I. $ROH + C_2H_5MgCl = ROMgCl + C_2H_6$

IIa. $ROMgCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR + MgCl_2$

Propionylchlorid — Propionsäureester

IIb. $ROMgCl + (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOMgCl$

Zur **Darstellung von Essigsäureisobutylester**[6]) werden 8,2 g Magnesium in 200 ccm Äther und 37 g Bromäthyl gelöst (vgl. S. 527) und unter Kühlung langsam mit 25 g Isobutylalkohol versetzt. Dann wird 30 Minuten zum gelinden Sieden erwärmt, wiederum unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 35 g Essigsäureanhydrid zugegeben und noch einige Minuten erhitzt. Nach zwölf Stunden wird auf Eis gegossen, schwach angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherextrakte werden mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. In der Technik[7]) verwendet man Chlormethyl, Chloräthyl oder Benzylchlorid an Stelle des Bromäthyls und arbeitet in Autoklaven.

---

[1]) Béhal, A. ch. [7] 20, 419 (1900).

[2]) Brühl, B. 26, 284, 1097 (1893); Blaise und Koehler, C. r. 148, 489 (1909).

[3]) Auwers, A. 292, 178 (1896).

[4]) Wegscheider und Hecht, M. 24, 413 (1903).

[5]) Anschütz, A. 354, 130 (1907); Brühl, B. 26, 284, 1097 (1893); s. a. Kahn, B. 35, 3857 (1902); 36, 2535 (1903).

[6]) Houben, B. 39, 1738 (1906); Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. 1907, 285; Ref. C. 1907, II. 584.

[7]) D.R.P. 162863. Frdl. VIII, 1263.

Die Ester der tertiären Alkohole kann man auch aus den entsprechenden Olefinen (vgl. S. 574) durch direkte Addition der Fettsäuren bei Gegenwart von Chlorzink erhalten [1]).

Orthoester. Die Ester der Karbonsäuren mit den hypothetischen Orthoaldehyden [2]) entstehen aus den Aldehyden mit dem Anhydrid oder Chlorid der Säure. Die Alkylester der Orthosäuren lassen sich recht glatt aus den Chlorhydraten der Iminoäther (s. S. 583) mit Alkohol, also auch aus den Nitrilen, mit Alkohol und Salzsäuregas darstellen [3])

$$\underset{\text{Acetiminoätherchlorhydrat}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup NH, HCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}} + 2\,C_2H_5OH = \underset{\text{Orthoessigsäureester}}{CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3} + NH_3HCl$$

Noch bequemer entstehen sie aus Magnesiumhalogenalkylen mit Orthokohlensäureester (vgl. S. 529).

Zur **Darstellung von Orthobenzoesäureester** [4]) $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_3$ wird Brombenzol in üblicher Weise (s. S. 527) im Wasserstoffstrom in Phenylmagnesiumbromid übergeführt und mit einer ätherischen Lösung von Orthokohlensäureester versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird eine Viertelstunde erwärmt und sehr vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Das Produkt wird rektifiziert.

Orthoameisensäureester [5]) wird am besten aus Chloroform, Orthokohlensäureester [6]) aus Chlorpikrin mit Natriumäthylat dargestellt.

2. Säureanhydride.

Säureanhydride entstehen, namentlich in den höheren Reihen, am bequemsten aus den Säuren durch Wasserabspaltung.

1. Diese Wasserabspaltung geht mit sehr verschiedener Leichtigkeit vor sich. Besonders leicht bilden die zweibasischen Säuren Anhydride. Hier geht die Wasserabspaltung manchmal schon durch einfaches Erhitzen vor sich, doch gibt es in der aliphatischen Reihe Anhydride nur von denjenigen zweibasischen Säuren, deren beide Karboxylgruppen durch mindestens zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, in der aromatischen Reihe nur von denjenigen, deren beide Karboxylgruppen in Orthostellung zueinander stehen.

Durch einfaches Erhitzen oder Destillation erhält man die Anhydride derjenigen zweibasischen Säuren, deren Karboxylgruppen durch zwei oder drei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, also der Bernsteinsäuren und der Glutarsäuren, und zwar erstere leichter als letztere (vgl. S. 506). Bei den in je zwei stereoisomeren Formen existierenden ungesättigten Dikarbonsäuren vom Typus der Maleïn- und Fumarsäure bilden nur die Cis-Formen (maleïnoïden Formen) ein Anhydrid, während die Trans-Formen (fumaroïden Formen) beim Erhitzen in das gleiche Anhydrid der Cis-Form übergehen.

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{matrix} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}} = \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!> O} + H_2O$$

---

[1]) Kondakow, J. pr. [2] 48, 477 (1893).

[2]) Geuther, A. 106, 249 (1858); Perkin, A. 146, 371 (1868); Geuther u. Rübencamp, A. 225, 281 (1884).

[3]) Reitter und Hess, B. 40, 3020, 3358 (1907).

[4]) Tschitschibabin, B. 38, 561 (1905).

[5]) Williamson, A. 92, 346 (1854). [6]) Röse, A. 205, 248, (1880).

$$\begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix}\!\!>\!O \longleftarrow \begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ HOOC-CH \end{matrix}$$

Maleïnsäure — Maleïnsäureanhydrid — Fumarsäure

Die einbasischen Säuren und die zweibasischen Säuren, deren Karboxylgruppen weiter voneinander entfernt stehen, können oft durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln anhydrisiert werden.

Die am häufigsten gebrauchten Anhydrisierungsmittel sind Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid[1], mit denen man entweder kocht oder im Einschlußrohr auf etwa 150° erhitzt. Gebraucht wird dies Verfahren hauptsächlich für die Anhydride höherer Fettsäuren und zweibasischer Säuren. Man wendet einen großen Überschuß des wasserentziehenden Mittels an, den man, gleichzeitig mit der gebildeten Essigsäure, abdestilliert.

$$2\,C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH + (CH_3\cdot CO)_2O = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2O + 2\,CH_3\cdot COOH$$

Zur **Darstellung von Zimtsäureanhydrid**[2] erhitzt man 50 g Zimtsäure mit 200 g Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang zum Sieden, destilliert bis 146° ab und versetzt den Rückstand mit Äther, wodurch man das Anhydrid kristallinisch erhält.

Gemischte Säureanhydride[3] erhält man nach dieser Methode zuweilen, wenn man nur 2—3 Teile Essigsäureanhydrid verwendet und nicht allzu lange kocht. Sie lassen sich nur selten rein darstellen, weshalb ihre Existenz lange bezweifelt worden ist[4].

2. Allgemein anwendbar ist die Darstellung der Säureanhydride durch Einwirkung der Säurechloride auf Salze der gleichen Karbonsäure. Diese Reaktion geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen vor sich.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3\,CO\,Cl} + \underset{\text{Essigsaures Natron}}{CH_3\,COO\,Na} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3} + Na\,Cl$$

Darstellung von Essigsäureanhydrid. Zu 7 Teilen wasserfreiem gepulvertem Natriumacetat läßt man unter Kühlung 5 Teile Acetylchlorid tropfen, erwärmt dann gelinde und destilliert schließlich das Anhydrid ab. Kp. 136,5°.

3. In den meisten Fällen ist es gar nicht nötig, das Säurechlorid zu isolieren, sondern man braucht nur das Salz der Säure mit einer entsprechenden Menge Phosphoroxychlorid[5], Phosgen[6], Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure[7] umzusetzen, wobei intermediär das Säurechlorid entsteht, das bei anderen Mengenverhältnissen das Endprodukt bildet (s. S. 579), doch werden diese Verfahren im allgemeinen nur in der Technik benutzt.

$$4\,CH_3\cdot COONa + POCl_3 = 2\,(CH_3\cdot CO)_2CO + NaPO_3 + 3\,NaCl$$

Auch durch Erwärmen der Säurechloride mit den freien Säuren kann man Säureanhydride darstellen[8].

4. Manche Säurechloride liefern bei der Einwirkung tertiärer Basen, wie Pyridin oder Chinolin, in guter Ausbeute die Anhydride[9].

---

[1] Anschütz, B. 10, 1881 (1877); A. 226, 1 (1884).
[2] Autenrieth, B. 34, 186 (1901).
[3] Tassinari, B. 11, 2031 (1878); Autenrieth, B. 20, 3187 (1887); 34, 168 (1901).
[4] Henle, A. 348, 19 (1906). [5] D.R.P. 163103 und 171787; Frdl. VIII, 67 u. 68.
[6] D.R.P. 29669, Frdl. I, 574; s. a. Hentschel, B. 17, 1285 (1884).
[7] D.R.P. 63593 u. 161882; Frdl. III, 8 u. VIII, 66.
[8] Linnemann, A. 161, 179 (1872); Anschütz, A. 226, 1 (1884); Kannonikow und Saytzew, A. 185, 192 (1877).
[9] Wedekind, B. 34, 2070 (1901); D.R.P. 117267; Frdl. VI, 146.

Zur **Darstellung von Isobuttersäureanhydrid** werden 12 g Isobutyrylchlorid in Äther langsam mit 9 g Pyridin versetzt. Die Lösung wird so oft filtriert, bis sie klar bleibt und nacheinander mit schwefelsaurem Wasser, sehr dünner Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird rektifiziert. Kp. 178—179°. Ausbeute 6 g.

3. Säurehaloide.

Die Säurechloride werden ihrer großen Reaktionsfähigkeit wegen meist als Zwischenprodukte zu sofortiger Weiterverarbeitung dargestellt, so zur Gewinnung von Estern, Amiden usw. Es ist daher in sehr vielen Fällen (vgl. S. 492, 572, 579 und a. a. O.) nicht nötig, das Chlorid in reinem Zustande zu isolieren.

Ganz allgemein anwendbar zur Darstellung von Säurechloriden und daher eine der wichtigsten präparativen Methoden ist die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Karbonsäuren.

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + PCl_5 = \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot COCl} + POCl_3 + HCl$$

Das Wichtigste über die **Ausführung dieser Reaktion** ist bereits früher (S. 492) gesagt worden. Zur **Darstellung von reinem Benzoylchlorid** mischt man in einem Kolben 50 g trockner Benzoesäure mit 90 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid, wobei von selbst Reaktion eintritt. Die verflüssigte Masse wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und das Benzoylchlorid (Sp. 200°) durch sorgfältige fraktionierte Destillation vom Phosphoroxychlorid (Sp. 110°) getrennt. Ausbeute 90 %.

Im allgemeinen genügt es vollkommen, die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids durch einen trocknen Kohlensäurestrom bei 110—120° [1]) oder durch Erhitzen in einem Vakuum [2]) von ca. 15 mm bis gegen 150° zu entfernen. Der Rückstand, der annähernd reines Säurechlorid darstellt, kann ohne weiteres verarbeitet werden. Verträgt das Säurechlorid kein Erhitzen, so setzt man dem Rohgemisch so lange trocknen Petroläther [3]) zu, bis die entstandene Trübung sich nicht mehr vermehrt, schüttelt kräftig durch und läßt stehen. Das annähernd reine Säurechlorid setzt sich als untere Schicht ab. In vielen Fällen verzichtet man auch ganz auf die Abtrennung des Phosphoroxychlorids (s. z. B. S. 572), oder man wendet an Stelle des Pentachlorids besser Thionylchlorid oder auch Phosphortrichlorid (s. unten) an.

An Stelle der freien Säuren kann man zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid auch die Anhydride oder auch die Salze benutzen, die sich manchmal bequemer in trocknem Zustand erhalten lassen. Zur Darstellung von Oxalylchlorid [4]) benutzt man sogar am besten den Ester. Zur Mäßigung der Reaktion kann man trockne, indifferente Lösungsmittel [5]) wie Benzol zusetzen. Bei manchen Säuren, die schwierig mit Phorphorpentachlorid reagieren, wirkt Phosphoroxychlorid [6]) als Lösungsmittel befördernd.

Mit Hilfe von Phosphorpentachlorid kann man fast alle Karbonsäuren in Chloride überführen. Abgesehen von einigen zweibasischen Säuren mit vier- bis fünfgliedriger Kette (Hemipinsäure [7]), Butantetrakarbonsäure [8]) u. a.), die

[1]) Gräbe und Bungener, B. 12, 1079 (1879).
[2]) Krafft und Bürger, B. 17, 1378 (1884). [3]) Wallach, B. 8, 300 (1875).
[4]) Fauconnier, C. r. 114, 123 (1892). [5]) Gräbe, A. 291, 10 (1896).
[6]) v. Pechmann, A. 264, 282 (1891); Pschorr, B. 31, 1295 (1898); V. Meyer, B. 27, 3154 (1894); Hilsebein, J. pr. [2] 32, 132 (1885).
[7]) Prinz, J. pr. [2] 24, 371 (1881). [8]) Auwers und Jakob, B. 27, 1125 (1894).

Anhydride liefern, scheinen nur gewisse Pyridinkarbonsäuren und Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, die in 4-Stellung zum Karboxyl ein negatives Radikal (COOH, CO, OH, C_6H_5 usw.) enthalten, nicht zur Chloridbildung befähigt zu sein[1]. Außerdem ist zu beachten, daß auch alkoholische Hydroxylgruppen sowie Keto- und Aldehydogruppen mit Phosphorpentachlorid reagieren. Auch freie Aminogruppen sind empfindlich gegen Phosphorchlorid. Phenolische Hydroxylgruppen werden durch das vorhandene Phosphoroxychlorid zu $-OPOCl_2$ verestert. Nur in den o-Oxysäuren, in denen beide Orthostellungen zur Hydroxylgruppe substituiert sind, bleibt diese intakt[2].

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Chloride der zweibasischen Säuren, wie Sukzinylchlorid, Phtalylchlorid usw. nach zwei isomeren Formeln zu reagieren vermögen.

CH_2-COCl | CH_2-COCl	$CH_2-C{=}Cl_2$ | >O CH_2-CO	C_6H_4 (COCl)(COCl)	C_6H_4 ($C{=}Cl_2$ >O CO)
symm. Sukzinylchlorid	asymm. Sukzinylchlorid	symm. Phtalylchlorid	asymm. Phtalylchlorid

Zur Überführung der niedrigeren aliphatischen Säuren in ihre Chloride kann man zweckmäßig Phosphortrichlorid anwenden, das vor dem Pentachlorid, abgesehen von der vollständigeren Ausnutzung des Chlors, den Vorteil hat, daß es als Nebenprodukt anstatt des unbequemen Phosphoroxychlorids die unflüchtige phosphorige Säure liefert, von der man das Säurechlorid abdestilliert.

$$3\,CH_3\cdot COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3\cdot COCl + P_2O_3 + 3\,HCl$$

Zur **Darstellung von Acetylchlorid** mischt man unter Kühlung 100 g Eisessig mit 80 g Phosphortrichlorid und erwärmt dann bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 40—50° und destilliert schließlich auf dem Wasserbade ab. Sp. 55°. (Ausbeute 80—90 g.)

Sehr vorteilhaft läßt sich in sehr vielen Fällen das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid[3]) ersetzen, dessen Anwendungsart und dessen Vorteile schon früher (S. 493) beschrieben worden sind. Wichtig ist namentlich, daß es Aldehydo-, Keto- und Estergruppen intakt läßt. Bei α-Ketosäuren ist es nicht anwendbar, indem es mit aliphatischen Körpern dieser Art überhaupt nicht reagiert, während aromatische α-Ketosäuren das Chlorid der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure liefert (Benzoylameisensäure gibt z. B. Benzoylchlorid). Unsicher sind die Resultate bei Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

Auch Phosphoroxychlorid[4] läßt sich zur Darstellung von Säurechloriden benutzen, wenn man es auf die Natriumsalze der Karbonsäuren einwirken läßt.

$$2\,CH_3\cdot COONa + POCl_3 = 2\,CH_3\cdot COCl + NaPO_3 + NaCl$$

Im Laboratorium wird Phosphoroxychlorid[5] sowie andere Chloride, wie Phosgen[6], Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure[7], wenig angewandt, wohl aber

---

[1]) H. Meyer, M. 22, 109 (1901); Riedel, A. 361, 96 (1908).

[2]) Anschütz, A. 228, 308 (1885); 239, 314, 333 (1887); 346, 286ff (1906). B. 30, 221 (1897).

[3]) H. Meyer, M. 22, 109, 415 (1901); s. a. Herre, B. 28, 594 (1895); Darstellung des Thionylchlorids s. Michaelis, A. 274, 185 (1893).

[4]) Gerhardt und Chiozza, C. r. 36, 655 (1853); s. a. Geuther, A. 123, 114 (1862); Rügheimer und Hofmann, B. 17, 739 (1884).

[5]) D.R.P. 163103 und 171787; Frdl. VIII, 67 und 68.

[6]) D.R.P. 29669; Frdl. I, 574. [7]) D.R.P. 63593 und 161882; Frdl. III, 8 und VIII, 66.

in der Technik. Mit einem Überschuß des Natriumsalzes bilden die primär entstehenden Säurechloride sogleich Anhydride (vgl. S. 576).

Säurebromide entstehen völlig analog aus den Karbonsäuren oder ihren Salzen mit Phosphorbromid oder bequemer mit amorphem Phosphor und Brom[1]).

Säurejodide lassen sich nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Anhydriden oder Salzen mit Jodphosphor oder aus den Säurechloriden mit Jodkalzium darstellen[2]).

Säurefluoride entstehen aus den Chloriden mit Zink- oder Silberfluorid[3]).

4. Säureamide.

Die allgemeinste Darstellungsweise der Säureamide aus dem Säurechlorid und Ammoniak ist schon früher (S. 493) erwähnt worden. Dort ist auch schon gesagt worden, daß man für diesen Zweck meist auf die Reindarstellung des Chlorids verzichten kann (s. S. 577).

Praktisch im Gebrauch ist das Verfahren hauptsächlich für höhere Fettsäuren[4]) und für aromatische[5]) Säuren.

Zur **Darstellung von Isovalerianamid** werden 30 g Isovaleriansäure mit 18 g Phosphortrichlorid eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wird die obere Säurechloridschicht von der zähen phosphorigen Säure abgegossen und in 220 g wäßriges 28%iges Ammoniak eingetropft. Das Amid scheidet sich kristallinisch ab. (Ausbeute 60%; in den niedrigeren Reihen meist schlechter, in den höheren besser.)

Wendet man Phosphorpentachlorid an, so entfernt man entweder die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids (s. S. 577) oder man muß sehr viel größere Ammoniakmengen[6]) anwenden. (1 Mol. $POCl_3$ verbraucht 6 Mol. NH_3.)

Benzamid stellt man dar durch Verreiben von 10 T. gepulvertem Ammoniumkarbonat mit 5 T. Benzoylchlorid und Erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorids (Geruch!). Die Ammoniumsalze werden durch kaltes Wasser extrahiert und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert.

Seltener werden an Stelle der Säurechloride die Anhydride verwandt. Empfehlenswert ist dies bei den niedrigen aliphatischen Säuren, doch wird hier meist eine andere Methode benutzt (s. unten).

Zur **Darstellung von Zimtsäureamid**[7]) kocht man 50 g Zimtsäure mit 200 g Essigsäureanhydrid sechs Stunden, destilliert bis 146° ab und gießt den Rückstand in starkes wäßriges Ammoniak.

Aus den Anhydriden zweibasischer Säuren erhält man durch Einwirkung von **einem** Molekül Ammoniak zunächst Amidsäuren (Monamide zweibasischer Säuren)

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CONH_2 \end{matrix}$$

Bersteinsäureanhydrid — Sukzinamidsäure

[1]) Gal, A. 129, 53 (1864).
[2]) Guthrie, A. 103, 335 (1857); s. a. Spindler, A. 231, 272 (1885).
[3]) Borodine, A. 126, 60 (1863); Guénez, Bl. [3] 5, 886 (1891).
[4]) Aschan, B. 31, 2344 (1898); Krafft und Stauffer, B. 15, 1728 (1882).
[5]) Liebig und Wöhler, A. 3, 268 (1832); Lehmann, H. 17, 404, C. 93, I. 23.
[6]) Gräbe und Rateanu, A. 279, 263 (1894); Aschan, B. 31, 2344 (1898).
[7]) Authenrieth, B. 34, 186 (1901).

Ist die zweibasische Säure unsymmetrisch gebaut, so geht der Stickstoffrest an das Karbonyl der schwächer sauren Karboxylgruppe [1]) (vgl. S. 509 und 574).

Läßt man an Stelle des Ammoniaks ein primäres oder sekundäres Amin auf ein Säurechlorid oder Anhydrid einwirken, so erhält man substituierte Säureamide (Anilide usw.). Diese Umsetzung kann man in ätherischer oder benzolischer Lösung ausführen, wenn auf gute Ausnutzung des Säurechlorids Wert gelegt wird. Man muß bei Anwendung der Säurechloride zur Bindung der entstehenden Salzsäure einen genügenden Überschuß des Amins anwenden. Aus den Anhydriden zweibasischer Säuren kann man mit einem Molekül Amin in sehr bequemer Weise zu den Monamiden (Anilsäuren usw.) gelangen (vgl. S. 506). Kommt es mehr auf die Ausnutzung der Aminoverbindung an, so arbeitet man in wäßriger Lösung oder Suspension bei Gegenwart von Alkali (Schotten-Baumannsche Methode), wenn die Säure aromatisch, oder in Pyridin (Einhornsche Methode) namentlich, wenn die Säure aliphatisch ist oder die Anwendung von freiem Alkali aus anderen Gründen nicht ratsam erscheint.

In bezug auf die **praktische Ausführung** deckt sich das Verfahren völlig mit der analogen Esterdarstellung, die früher (S. 572) beschrieben worden ist.

Enthält ein Säurechlorid (oder -ester) noch andere aliphatisch gebundene Halogenatome, so reagieren diese im allgemeinen in der Kälte noch nicht mit dem Amin [2]).

Will man in die Amidogruppe eines Säureamids noch einen zweiten Säurerest einführen (Diazidylamide) [3]), so muß man meist bei höherer Temperatur arbeiten.

Aus Säureestern [4]) kann man mit Ammoniak ebenfalls die Säureamide und bei zweibasischen Säuren auch Monamidester (Amidsäureester) [5]) darstellen. Bei den niedrigeren aliphatischen Säuren geht diese Reaktion schon in der Kälte ziemlich glatt vor sich; bei den höheren Säuren muß man unter Druck erhitzen, und manche Ester (Dialkylmalonester, Trimethylessigsäureester) setzen sich gar nicht mit Ammoniak um.

Die Amide der niedrigeren aliphatischen Säuren stellt man meist aus den trocknen Ammoniaksalzen durch Destillation oder besser durch Erhitzen unter Druck dar.

Acetamid bereitet man, indem man 75 g Eisessig bei 40—50° mit ca. 80—90 g pulverisiertem Ammoniumkarbonat möglichst genau neutralisiert und die Masse fünf Stunden im Einschlußrohr auf 230° erhitzt. Das Produkt wird durch Destillation [6]) gereinigt. Sp. 223°. Ausbeute ca. 40 g. Die höheren Amide scheiden sich kristallinisch ab und können einfacher durch Abfiltrieren und Kristallisation gereinigt werden.

An Stelle des Ammoniumsalzes der Säure kann man manchmal auch das Natriumsalz verwenden, indem man es mit Salmiak

---

[1]) Anschütz, A. 354, 121 (1907).

[2]) Beckurts und Otto, B. 9, 1592 (1876).

[3]) Hentschel, B. 23, 2394 (1890).

[4]) Hofmann, B. 15, 978 (1882); Bonz, Ph. Ch. 2, 865 (1888); E. Fischer und Dilthey, B. 35, 844 (1902); Bannow, B. 35, 856 (1902); H. Meyer, M. 27, 31 (1906).

[5]) Weddige, J. pr. [2] 10, 196 (1874); 12, 434 (1875).

[6]) S. François, J. Pharm. Chim. [6] 23, 230; Ref. C. 1906, I, 1089.

erhitzt[1]). Auch beim Erhitzen von Säuren mit Rhodanammonium erhält man Amide namentlich aliphatischer Säuren[2]) (vgl. S. 582).

Verwendet man anstatt das Ammoniaks primäre oder sekundäre Amine, so erhält man substituierte Säureamide[3]).

Zur **Darstellung von Acetanilid** kocht man 20 g Anilin mit 30 g Eisessig zehn Stunden am Rückflußkühler und gießt dann in Wasser.

Daß bei der Verseifung der Nitrile zu Karbonsäuren als Zwischenprodukt das Säureamid entsteht, ist schon früher (S. 512) besprochen worden. Abgesehen von den besonders schwer verseifbaren Nitrilen (vgl. S. 514) lassen sich die Amide nach dieser Methode am besten erhalten, wenn man die Nitrile in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder in kalter konzentrierter Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Eisessig löst[4]). Beim vorsichtigen Verdünnen unter Kühlung, am besten Auftropfen auf Eis, scheidet sich das Amid in der Regel kristallinisch ab. Manche Nitrile, z. B. Benzonitril, gehen auch mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd bei ca. 40° sehr glatt in die Amide über[5]). Der Verlauf dieser Methode ist aber in außerordentlich hohem Grade von der Konstitution[6]) des Nitrils abhängig. Natürlich gelangt man in gleicher Weise von zyansubstituierten Karbonsäuren (Nitrilsäuren) zu Amidsäuren[7]). Von großer präparativer Bedeutung ist die ganze Methode nicht.

Alkylsubstituierte Säureamide lassen sich auch dadurch darstellen, daß man in die NH_2-Gruppe eines einfachen Säureamids nachträglich eine Alkylgruppe einführt[8]).

Die Bildung von Säureamiden bei Kohlenstoffsynthesen ist an anderer Stelle (S. 530—531 und 521 Anm. 5) erwähnt worden. Hier möge noch daran erinnert werden, daß auch die sogenannte Beckmannsche Umlagerung[9]) von Ketoximen zu substituierten Amiden führt. Dieselbe verläuft meist sehr glatt bei niedriger Temperatur, wenn man das Ketoxim in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid (oder einigen anderen Agentien) behandelt, ist aber als Darstellungsweise für Amide ohne Wichtigkeit.

Imide zweibasischer Säuren entstehen aus dem sauren Ammoniumsalz bez. Monamid beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln oder aus dem Amid, und daher auch aus dem neutralen Ammoniumsalz der Säure durch Erhitzen[10]), oder aus dem Säureanhydrid bez. -chlorid mit Ammoniak[11]). Von den aromatischen Dikarbonsäuren liefern nur die orthoständigen Imide. Über die Bildung der substituierten Imide (Anile usw.) vgl. S. 506. Die NH-Gruppe der Imide läßt sich leicht alkylieren.

---

[1]) Keller, J. pr. [2] 31, 363 (1885); Petersen, A. 107, 331 (1858); Verley, Bl. [3] 9, 690 (1893).

[2]) Letts, B. 5, 669 (1872); Kekulé, B. 6, 112 (1873); Hemilian, A. 176, 7 (1875); Schulze, J. pr. [2] 27, 514 (1883).

[3]) Vgl. Dunlap, Am. Soc. 24, 758; Ref. C. 1902, II, 791.

[4]) Pinner und Fuchs, B. 10, 1061 (1877); Colson, Bl. [3] 17, 57 (1897); C. r. 121, 1155 (1895); Henle und Schupp, B. 38, 1369 (1905); Maxwell, B. 12, 1764 (1879).

[5]) Radziszewski, B. 18, 355 (1885). [6]) Deinert, J. pr. [2] 52, 431 (1895).

[7]) Anschütz, A. 354, 123 (1907).

[8]) Tafel und Enoch, B. 23, 103 (1890); Blacher, B. 28, 432 (1895);

[9]) Beckmann, B. 19, 989 (1886); 20, 2580 (1887); 27, 300 (1894); 37, 4136 (1904).

[10]) Fehling, A. 49, 196 (1844); Laurent, A. 41, 110 (1842).

[11]) Kuhara, Am. 3, 29 (1881).

5. Säurenitrile.

Die bei weitem wichtigsten Darstellungsmethoden für Säurenitrile werden als Einführung der Zyangruppe in einem anderen Abschnitt dieses Werkes behandelt. (Vgl. S. 510 und unter Zyangruppe.)

Hier möge nur kurz die Umwandlung der Karboxylgruppe in die Zyangruppe erwähnt werden. Diese geschieht meist so, daß man durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln dem Ammoniumsalz der Säure zwei oder dem Säureamid ein Molekül Wasser entzieht.

$$CH_3 \cdot COOH, NH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CN$$

In den meisten Fällen ist es praktischer, zunächst das Säureamid zu isolieren (s. S. 581) und dies mit Phosphorpentoxyd[1]), Phosphorpentachlorid[2]), Chlorzink, Thionylchlorid[3]) usw. zu erhitzen.

Zur **Darstellung von Acetonitril** mischt man 10 g trocknes Acetamid mit 15 g Phosphorsäureanhydrid, erhitzt zunächst einige Minuten vorsichtig und destilliert dann das Nitril über. Sp. 82°. Ausbeute ca. 5 g.

Am schnellsten gelangt man von einer Säure zu ihrem Nitril, indem man die Säure selbst mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei destilliert[4]). Die Ausbeuten sind nur bei aromatischen Säuren befriedigend. Bei den Fettsäuren entsteht ein Gemisch von Nitril und Amid (vgl. S. 581). Auch beim Erhitzen der Säuren mit „Phospham" (PN_2H) entstehen Nitrile[5]).

$$2\,CH_3 \cdot COOH + PN_2H = 2\,CH_3 \cdot CN + H_3PO_4$$

6. Andere stickstoffhaltige Derivate der Säuren.

a) Hydrazide. Die Darstellung der Säurehydrazide geschieht völlig analog derjenigen der Amide, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester oder Chloride oder auch auf die Amide der Säuren[6]).

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl} + \underset{\text{Hydrazin}}{H_2N \cdot NH_2} = \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} + HCl$$

Zur **Darstellung von Benzhydrazid**[7]) tröpfelt man unter Erwärmen 1 Mol. Benzoesäureäthylester in $1^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat und kocht einige Stunden.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ester oder Chlorid entsteht das symmetrische Diazidylhydrazin. Bei Einwirkung von substituierten Hydrazinen, z. B. Phenylhydrazin, auf die Ester, Amide oder Chloride entstehen substituierte Hydrazide[8]), indem zunächst die intakte NH_2-Gruppe des Hydrazins reagiert.

---

[1]) Dumas, A. 64, 332 (1847); Krafft und Stauffer, B. 15, 1728 (1882); Buckton und Hofmann, A. 100, 130 (1856).

[2]) Wallach, A. 184, 21 (1877).

[3]) Michaelis und Siebert, A. 274, 312 (1893).

[4]) Letts, B. 5, 669 (1872); Mehlis, A. 185, 367 (1877); Kekulé, B. 6, 110 (1873); Krüss, B. 17, 1767 (1884). [5]) Vidal, D.R.P. 101391, Frdl. V, 35.

[6]) Curtius, B. 23, 3023 (1890); 26, 403 (1893); J. pr. [2] 50, 275 (1894); 51, 180, 185 (1895); 64, 401, 419 (1901); Pellizzari, G. 24, II, 225 (1894); R. A. L. [5] 8, I, 327; Ref. C. 1899, I, 1240; Struve, J. pr. [2] 50, 295 (1894).

[7]) Struve, J. pr. [2] 50, 295 (1894).

[8]) E. Fischer, A. 190, 125 (1877); Just, B. 19, 1201 (1886); De Vries, B. 27, 1521 (1894); v. Pechmann, B. 27, 322, 1695, 2121 (1894); 29, 2167 (1896). Weitere Literatur über Hydrazide und Phenylhydrazide siehe: Meyer und Jacobson, Organ. Chemie, Bd. II, 1., S. 314, 315 und 563.

Die Hydrazide der kohlenstoffärmeren Säuren entstehen auch aus den Hydrazinsalzen durch Erhitzen [1]).

b) Azide (vgl. S. 593) entstehen aus den Hydraziden bei der Einwirkung von salpetriger Säure [2]).

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} + HNO_2 = \underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot N\langle{}^{N}_{N}} + 2\,H_2O$$

Benzazid (Benzoylazimid) entsteht, wenn man eine gekühlte Lösung von Benzhydrazid und der äquimolekularen Menge Natriumnitrit mit Essigsäure versetzt. Das Azid wird in Äther aufgenommen.

c) Thioamide [3]) werden meist durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile erhalten.

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + H_2S = \underset{\text{Thiobenzamid}}{C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2}.$$

Zur **Darstellung von Thiobenzamid** [4]) wird eine Mischung von 20 g Benzonitril, 60 ccm alkoholischem Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter Druck eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Dann wird der Alkohol verjagt.

Außerdem werden Thioamide aus den gewöhnlichen Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhalten. Diese Reaktion verläuft besonders glatt bei den substituierten Säureamiden:

$$\underset{\text{Benzanilid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5} + P_2S_5 \rightarrow \underset{\text{Thiobenzanilid}}{C_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_6H_5}.$$

Zur **Darstellung von Thiobenzanilid** [5]) erwärmt man 1 T. Benzanilid vorsichtig mit 1/2 T. Phosphorpentasulfid, extrahiert die Masse mit warmem Alkohol, macht die Lösung mit Natronlauge alkalisch, gießt in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Recht glatt liefern alkylierte Amidine (s. S. 584) beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr [6]) und einige Amine (Benzylamin, Benzylanilin usw.) beim Erhitzen mit Schwefel [7]) auf ca. 200° Thioamide.

d) Imidoäther [8]) entstehen in Form ihrer Chlorhydrate durch Addition von Alkoholen und Chlorwasserstoff an Nitrile unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Als Zwischenprodukte entstehen unbeständige Verbindungen, die um ein Molekül HCl reicher sind.

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3-C{\equiv}N} + C_2H_5OH + 2\,HCl = \left[CH_3-C\begin{cases}NH_2, HCl\\ OC_2H_5\\ Cl\end{cases}\right] = \underset{\text{Acetimido-äthyläther-chlorhydrat}}{CH_3-C\begin{cases}NH, HCl\\ OC_2H_5\end{cases}} + HCl$$

Darstellung von Acetimido-äthyläther. Eine äquimolekulare Mischung von Acetonitril und absolutem Alkohol, die mit 1/3 Volumen Äther verdünnt ist, wird bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann läßt man einige Tage kalt stehen. Der freie Imidoäther [9]), der

---

[1]) Curtius und Franzen, B. 35, 3239 (1902).

[2]) Curtius, B. 23, 3023 (1890); J. pr. [2] 64, 408, 415, 430 (1901).

[3]) Bernthsen, A. 192, 46 (1878); Hofmann, B. 11, 340 (1878); Hantzsch, A. 250, 264 (1889); Kurnakow, J. pr. [2] 51, 246 (1895); Gabriel und Heymann, B. 23, 158 (1890); Michael und Palmer, Am. 6, 257.

[4]) Gabriel und Heymann, B. 23, 158 (1890).

[5]) Bernthsen, A. 192, 46 (1878). [6]) Bernthsen, A. 192, 31 (1878).

[7]) Wallach, A. 259, 304 (1890).

[8]) Pinner, B. 16, 353, 1654 (1883); 17, 184, 2002 (1884); 21, 2650 (1888); 23, 2917 (1890); s. a. d. Monographie: Pinner, Die Imidoäther (1892) sowie Eitner und Wetz, B. 26, 2840 (1893).

[9]) Bushong, Am. 18, 490; Ref. C. 1896, II, 243.

aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge oder starker Pottaschelösung abgeschieden und durch Ausäthern isoliert wird, ist beständig gegen Wasser.

Aromatische Nitrile, welche in o-Stellung zum Zyan ein kohlenstoffhaltiges Radikal enthalten, geben keine Imidoäther [1]).

e) Amidine entstehen ganz allgemein aus den Imidoäthern (oder ihren Chlorhydraten) beim Stehen mit Ammoniak (oder Aminbasen) [2]) in alkoholischer Lösung.

$$\underset{\text{Acetimidoäther}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}} + NH_3 = \underset{\text{Acetamidin}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{matrix}} + C_2H_5OH$$

Zur **Darstellung von Benzamidin** trägt man salzsauren Benziminoäther in schwaches alkoholisches Ammoniak ein und schüttelt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Dann wird wieder starkes alkoholisches Ammoniak und dann wieder Benziminoätherchlorhydrat zugefügt, bis im ganzen gleiche Moleküle verbraucht sind. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen bei 30—35° filtriert man und verdunstet das Filtrat. Aus dem Rückstand (Benzamidinchlorhydrat) erhält man das freie Amidin mit Natronlauge und Äther.

Weniger wichtig sind folgende Bildungsweisen: aus den Säureamiden durch Erhitzen im Salzsäurestrom [3]), aus den Thioamiden und Imidchloriden mit Ammoniak (und Quecksilberchlorid) [4]) und aus den Nitrilen beim Erhitzen mit Salmiak oder den Chlorhydraten von Aminbasen auf 200° [5]).

f) Hydrazidine (Amidrazone) sind den Amidinen völlig analog und entstehen dementsprechend aus Imidoäthern mit Hydrazin [6]).

$$\underset{\text{Benzimidoäther}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}} + H_2N \cdot NH_2 = \underset{\text{Benzhydrazidin}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH \cdot NH_2\end{matrix}} + C_2H_5OH$$

g) Hydroxamsäuren [7]) werden meist aus den Säureestern durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt.

$$\underset{\text{Benzoesäureester}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}} + H_2NOH = \underset{\text{Benzhydroxamsäure}}{C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NHOH\end{matrix}} + C_2H_5OH$$

Benzhydroxamsäure [8]) **wird dargestellt,** indem man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt, filtriert und das Filtrat erst mit 1 Mol. Benzoesäureäthylester und dann mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Ester $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren reagieren meist mit 3 Mol. Hydroxylamin unter Bildung von β-Hydroxylaminohydroxamoximhydraten [9]).

---

1) Pinner, B. 23, 2917 (1890).

2) Pinner, B. 11, 6 (1878); 16, 357, 1647 (1883); 17, 179 (1884); Luckenbach, B. 17, 1423 (1884); Eitner und Wetz, B. 26, 2840 (1893).

3) Strecker, A. 103, 328 (1857); Wallach, B. 15, 208 (1882).

4) Bernthsen, A. 184, 321, 340 (1876).

5) Bernthsen, A. 184, 321 (1876); 192, 1 (1878); s. a. Gerhardt, A. 108, 219 (1858).

6) Pinner, B. 27, 991 (1894).

7) Hantzsch, B. 27, 799 (1894); Schröter, B. 31, 2190 (1898); Nef, A. 298, 212 (1897); Jones, Am. 20, 27 (1898); Lossen, A. 281, 169 (1894).

8) Jeanrenaud, B. 22, 1272 (1889).

9) Posner, B. 40, 218 (1907); s. a. Harries, B. 37, 252 (1904).

2. Auch die Säurechloride[1]) und Säureamide[2]) liefern mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren. Erstere Reaktion ist namentlich zur Darstellung von aromatischen, letztere von aliphatischen Hydroxamsäuren brauchbar. Aus den Säurechloriden und -anhydriden entstehen mit Hydroxylamin auch Acidylhydroxamsäuren (O, N-Diacidylhydroxylamine), die mit Alkali leicht zu Hydroxamsäuren verseift werden[3]).

3. Außerdem entstehen Hydroxamsäuren noch aus Aldoximen[4]) oder primären Aminen $RCH_2 \cdot NH_2$[5]) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (Carosches Reagens) sowie aus Aldehyden selbst durch gleichzeitige Oximierung und Oxydation mit Hilfe von Benzolsulfonhydroxamsäure[6]) oder von Nitrohydroxylamin[7]).

h) Amidoxime entstehen durch Addition von Hydroxylamin an Nitrile[8]).

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3 \cdot CN} + NH_2OH = \underset{\text{Äthenylamidoxim}}{CH_3 \cdot C\langle{}^{NH_2}_{NOH}}$$

oder durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine oder Thioamide[9]).

Zur **Darstellung von Aethenylamidoxim** löst man 69,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und mischt mit 41 g Acetonitril und soviel absolutem Alkohol, daß klare Lösung eintritt. Dann trägt man unter starker Kühlung Natriumäthylatlösung (23 g Natrium) ein, läßt 60—80 Stunden bei 30—40° stehen, filtriert und engt die Lösung im Vakuum auf ein Viertel ein. Dann wird die dem Hydroxylamin äquivalente Salzsäuremenge zugesetzt und im Vakuum bis zur Kristallisation eingeengt. Das Chlorhydrat wird in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat zersetzt und aus der filtrierten Lösung das freie Amidoxim mit Äther gefällt.

B. Umwandlung der Karbonsäuren in andersartige Verbindungen von gleichem oder höherem Kohlenstoffgehalt.

1. Reduktion der Karboxylgruppe und verwandter Gruppen.

Die direkte Reduktion der Karboxylgruppe zu der ihr zugrunde liegenden Methylgruppe, aus der sie ja theoretisch durch Oxydation entstanden ist, gelingt nur ganz ausnahmsweise. Einige höhere Fettsäuren liefern beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor die Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlenstoffgehalt[10]), ebenso konnte aus Benzoësäure Toluol erhalten werden, doch ist diese Methode zu präparativen Zwecken unbrauchbar. Aber auch die meisten anderen Versuche, die Karboxylgruppe in niedrigere Oxydationsstufen über-

---

[1]) Lossen, A. 161, 347 (1872).

[2]) Hoffmann, B. 22, 2856 (1889); Francesconi und Bastianini, G. 34, I, 428 (1904).

[3]) Miolati, B. 25, 699 (1892); Hantzsch, B. 25, 703 (1892); Crismer, Bl. [3] 3, 114 (1890); B. 25, 1244 (1892).

[4]) Bamberger und Scheutz, B. 34, 2029 (1901); 33, 1785 (1900).

[5]) Bamberger, B. 36, 710 (1903); Baeyer und Villiger, B. 34, 853 (1901).

[6]) Rimini, RAL. [5] 10, I, 355; Ref. C. 1901, II, 99.

[7]) Angeli und Angelico, G. 30, I, 593 (1900); 33, II, 239 (1903); 34, I, 50 (1904); Rimini und Velardi, G. 31, II, 86 (1901); 34, II, 66 (1904); s. a. Ciamician und Silber, B. 41, 1076 (1908); Zusammenfassung: Ahrens'sche Sammlung, Band XIII (1908).

[8]) Nordmann, B. 17, 2746 (1884); Tiemann und Krüger, B. 17, 128 (1884); Eitner und Wetz, B. 26, 2844 (1893); Jacoby, B. 19, 1500 (1889).

[9]) Tiemann, B. 19, 1668 (1886).

[10]) Krafft, B. 15, 1687 (1882).

zuführen, sind recht unbefriedigend verlaufen [1]), abgesehen von der Reduktion mit ameisensaurem Kalk (s. S. 587) und einigen speziellen Methoden zur Darstellung von Aldehyden (s. S. 424—428).

Etwas besser gelingt die Reduktion von Säurechloriden und -anhydriden, die zu den entsprechenden Aldehyden und Alkoholen führt. Am besten gelingt die Reduktion von Säureamiden zu den entsprechenden Alkoholen.

Von großem theoretischen, aber geringem praktischen Wert ist die als „Mendiussche Reaktion" bekannte Reduktion der Säurenitrile zu Aminbasen. Alles Nähere über diese Reduktionen siehe in dem Kapitel „Reduktion" (Band II, S. 167 bis 175 und 424—428).

2. Überführung der Karbonsäuren in Ketone oder Aldehyde.

Unterwirft man das Kalksalz oder noch besser Barytsalz einer Karbonsäure $R \cdot COOH$ der trocknen Destillation, so zerfällt es in Kalzium- bez. Baryumkarbonat und das Keton $R \cdot CO \cdot R$.

$$\underset{\text{Essigsaurer Kalk}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix}\Big> Ca} = \underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big> CO} + CO_3Ca.$$

Obwohl diese Operation weder sehr gute Ausbeuten liefert noch bequem ausführbar ist, bildet sie doch eine der wichtigsten Darstellungsmethoden für fette und fettaromatische Ketone [2]). Alles Nähere über diese Methode findet sich daher in dem Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe". (2. Bd. S. 411.)

Aus den Salzen zweibasischer Säuren erhält man durch trockne Destillation zyklische Ketone [3]).

Destilliert man in gleicher Weise ein inniges Gemenge zweier verschiedener Kalksalze, so entsteht das entsprechende gemischte Keton. Namentlich sind auf diesem Wege aus den Baryumsalzen der Fettsäuren $R \cdot COOH$ mit Baryumacetat die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ dargestellt worden. Da sich diese Ketone ziemlich glatt durch Oxydation spalten lassen (s. S. 524), so kann man auf diesem Wege eine Fettsäure zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure abbauen (s. S. 503), z. B.

$$\underset{\text{Palmitinsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH} \xrightarrow[\text{acetat}]{\text{Baryum-}} \underset{\text{Methylpentadezylketon}}{\begin{matrix} CH_3(CH_2)_{14} \\ CH_3 \end{matrix}\Big> CO} \xrightarrow{\text{oxydiert}}$$

$$\underset{\text{Pentadezylsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot COOH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH}$$

In dem besonderen Falle, daß eines der beiden gemischt zu destillierenden Salze ameisensaurer Kalk oder Baryt ist, entstehen in analoger Reaktion Aldehyde [4]).

[1]) Kolbe, A. 118, 122 (1861); Baeyer, A. 140, 296 (1866); Herrman, A. 132, 75 (1864); Tiemann und Will, B. 14, 969 (1881).

[2]) Liebig, A. 1, 225 (1832); Peligot, A. 12, 41 (1834); Chancel, A. 72, 279 (1849); Friedel, A. 108, 124 (1858); Grimm, A. 157, 251 (1871); Krafft, B. 19, 1717 (1886).

[3]) Wislicenus, A. 275, 309 (1893).

[4]) Linnemann, A. 161, 186 (1872); Lipp, A. 211, 355 (1882); Lieben und Rossi, A. 159, 70 (1871); Piria, A. 100, 105 (1856); Limpricht, A. 97, 368 (1856); Krafft, B. 13, 1413 (1880); 16, 1716 (1883).

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \end{matrix} \!\!>\! Ca + \begin{matrix} H \cdot COO \\ H \cdot COO \end{matrix} \!\!>\! Ca = 2\, CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO + 2\, CaCO_3$$

Kalziumpropionat — Kalziumformiat — Propionaldehyd

Man kann diese Reaktion natürlich auch als Reduktion auffassen (vgl. S. 586). Alles Nähere über diese als Aldehyd-Darstellungsmethode wichtige Reaktion findet sich in dem Kapitel „Aldehyd- und Ketongruppe". 2. Bd. 411.

3. Kohlensäureabspaltung durch Elektrolyse.

(Vgl. 2. Bd. 374.)

Theoretisch wichtig ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der fettsauren Alkalisalze [1]. Ein Salz $R \cdot COOK$ zerfällt in die beiden Ionen $R \cdot COO^-$ und K^+. Das am negativen Pol sich ausscheidende Kalium liefert in der wäßrigen Lösung Kaliumhydroxyd und Wasserstoff, während das am positiven Pol primär abgeschiedene Ion $R \cdot COO$ in CO_2 und die einwertige Gruppe R — zerfällt. Im wesentlichen verbinden sich dann zwei solcher Gruppen zu dem Kohlenwasserstoff R — R. So gelangt man von der Essigsäure zum Äthan, von der Propionsäure zum Butan usf.

$$\overbrace{\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix}}^{+} \overbrace{\begin{matrix} K \\ K \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}}^{-} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \overbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\, CO_2}^{+} + \overbrace{2\, KOH + H_2}^{-}$$

Kaliumacetat — Äthan

Bei Salzen zweibasischer Säuren entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe z. B. aus Bernsteinsäure Äthylen und aus Maleïnsäure Acetylen [2].

Praktisch verwendet wird die Methode nicht.

4. Andere Methoden.

Zu den Reaktionen, bei denen unter Verkettung zweier organischer Reste ein Karboxyl oder eine hiermit verwandte Gruppe verschwindet, gehören noch einige, an anderer Stelle behandelte Methoden, so die Kondensation von Säureestern untereinander (S. 547 ff.), die Friedel-Craftssche Synthese unter Benutzung von Säurechloriden (S. 564 ff. und im Kapitel „Ketondarstellung"), sowie alle diejenigen Methoden, die durch Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Säurechloride, Säureester usw. zur Darstellung von Alkoholen, Ketonen, Oxysäuren usw. führen (S. 547 und in den Kapiteln über Alkohol- und Ketondarstellung).

[1] Kolbe, J. 1848, 558; A. 69, 257 (1849). Näheres siehe Löb, Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3. Auflage (1905) S. 84 ff.

[2] Kekulé, A. 131, 85 (1864); Aarland, J. pr. [2] 6, 256 (1872); 7, 142 (1873); Moore, B. 4, 519 (1871); Crum Brown und Walker, A. 261, 107 (1891); A. 274, 41 (1893); v. Miller und Hofer, B. 28, 2429 (1895); Mulliken, Am. 15, 523 (1893); Weems, Am. 16, 569 (1894).

C. Umwandlung der Karbonsäuren in andersartige Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

1. Direkte Eliminierung der Karboxylgruppe.

Es ist schon früher (S. 504) erwähnt worden, daß manche Säuren beim Erhitzen auf mehr oder weniger hohe Temperaturen die Karboxylgruppe abspalten. Der Zerfall tritt um so leichter ein, je stärker das der Karboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Substituenten belastet ist [1]). Dies zeigt folgende Zusammenstellung einiger Zersetzungstemperaturen:

	über		über		über
Essigsäure	400°	Benzoësäure	400°	Phenylpropionsäure	300°
Phenylessigsäure	300°	p-Oxybenzoësäure	300°	Zimtsäure	200°
α-Oxyfettsäuren	270°	o-Oxybenzoësäure	220°	Phenylpropiolsäure	120°
Malonsäure	130°	3, 4, 5 - Trioxybenzoësäure	200°	Nitrophenylpropiolsäure	100°
Acetessigsäure	100°	β-Naphtol-α-Karbonsäure	120°	p - α - Dinitrophenylpropiolsäure	unter 0°
Nitroessigsäure	Gew. Temp.	Trinitrobenzoësäure	100°		
		2, 4, 6 - Trioxybenzoësäure	100°		

o- und p-Oxybenzoësäuren [2]) zerfallen leicht in CO_2 und Phenol (s. oben). m-Oxybenzoësäuren spalten sehr schwer CO_2 ab und sind unzersetzt destillierbar. Aromatische Karbonsäuren, bei denen beide o-Stellungen zum Karboxyl durch Methylgruppen besetzt sind, verlieren besonders leicht CO_2 [3]). Auch manche hydroaromatische Säuren, wie die Dihydro-p-xylylsäure [4]), zerfallen ziemlich leicht. Bei den Pyridinkarbonsäuren werden Karboxylgruppen, die dem Stickstoff benachbart stehen, leichter abgespalten als andere. Bei Pyrazolkarbonsäuren zeigt sich die gleiche Erscheinung. Die Pyrazol-3,4,5-trikarbonsäure liefert beim Erhitzen die Pyrazol-4-karbonsäure [5]), die sehr beständig ist, während Pyrazol-3-karbonsäure und Pyrazol-5-karbonsäure bei ca. 215° CO_2 abspalten. Bei den Pyrazolonkarbonsäuren macht sich dagegen der Einfluß der negativen CO-Gruppe geltend. Die einfachen, wie die phenylsubstituierten 5-Pyrazolon-3-karbonsäuren spalten bei 250°, die beiden analogen 5-Pyrazolon-4-karbonsäuren dagegen schon bei 100° ihre Karboxylgruppen ab.

In Fällen, wo die Kohlensäureabspaltung glatt bei ziemlich niedriger Temperatur vor sich geht, benutzt man dies Verfahren auch praktisch. So stellt man Pyrogallol [6]) in der Technik dar, indem man Gallussäure

---

[1]) Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung. 2. Aufl. (1909), S. 561 ff.

[2]) Gräbe, A. 139, 143 (1866); 269, 325 (1892); Limpricht, B. 22, 2907 (1889); Cazeneuve, Bl. [3] 15, 75 (1896); Vaubel, J. pr. [2] 53, 556 (1895).

[3]) Hoogewerff und van Dorp, C. 1901, II, 1117.

[4]) Anwers und Hessenland, B. 41, 1821 (1908).

[5]) Buchner und Fritsch, A. 273, 253 (1893).

[6]) Liebig, A. 101, 48 (1857); Cazeneuve, C. r. 114, 1485 (1892).

(3, 4, 5-Trioxybenzoësäure) mit Wasser (unter Druck) oder bequemer mit Glyzerin auf 200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist oder auch einfach trocken destilliert. Hierher gehört auch die früher behandelte Spaltung der Malonsäuren (S. 562), die Ketonspaltung der β-Ketosäuren (vgl. S. 555), die Spaltung der Laktonkarbonsäuren (vgl. S. 537) und andere ähnliche Reaktionen.

Einige Karbonsäuren eliminieren ihre Karboxylgruppe, indem sie Kohlenoxyd (d. h. eigentlich Ameisensäure) abspalten [1]. Dies geschieht namentlich mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder bei mäßigem Erwärmen. Abgesehen von der Ameisensäure und Oxalsäure zeigen diese Erscheinung α-Oxysäuren [2] (unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen), α-Ketosäuren [3] (unter Bildung der um ein Kohlenstoff ärmeren Karbonsäuren) und tertiäre Säuren (vgl. S. 502) mit offener Kette [4].

Da man Säuren $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ bequem durch Bromierung (vgl. S. 503) und Austausch des Broms gegen Hydroxyl in α-Oxysäuren überführen kann, läßt sich die hier besprochene Spaltung auch auf jene ausdehnen (vgl. 2. Bd. 85).

Verwandt hiermit ist die Aldehyd- oder Ketonbildung durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Blausäure aus den Amiden α-bromsubstituierter Fettsäuren [5], die jedoch präparativ kaum verwendbar erscheint.

Bei den α-Oxysäuren läßt sich die Kohlenoxydabspaltung auch durch einfaches Erhitzen bewerkstelligen. So kann man aus den höheren α-Oxyfettsäuren und gewissen Glyzidsäuren (s. S. 411) durch einfaches Erhitzen auf ca. 270° die entsprechenden Aldehyde [6]) darstellen.

Am bequemsten läßt sich der Abbau der α-Oxysäuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln ausführen. (Näheres hierüber siehe im Kapitel „Oxydation" 2. Bd. 88.)

Daß der Abbau der α-Oxysäuren unter Umständen als Darstellungsmethode dienen kann, zeigt die Gewinnung der Acetondikarbonsäure [7].

Man übergießt 500 g vorher zwei Stunden auf 150° erhitzte Zitronensäure in einem geräumigen Kolben mit einem Gemisch von 500 g Vitriolöl und 500 g rauchender Schwefelsäure von 12 % Anhydridgehalt. Nach einer Viertelstunde erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung, kühlt auf 5° ab und versetzt mit 600 g Eis und Wasser. Beim Abkühlen auf 5° kristallisiert die Säure aus.

$$\underset{\text{Zitronensäure}}{\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ C(OH) - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}} = \underset{\text{Acetondikarbonsäure}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}} + CO + H_2O$$

Die Überführung der α-Ketosäuren in die nächstniedrigeren Karbonsäuren geht bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd [8]) meist quantitativ vor

[1]) Vollständige Literatur s. Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. 39, 51 (1906); 41, 1665 (1908).
[2]) v. Pechmann, B. 17, 2542 (1884); vgl. A. 261, 153 (1891).
[3]) Claisen. B. 12, 631 (1879) u. a.
[4]) Bistrzycki, Reintke und Mauron, B. 38, 839 (1905); 40, 4370 (1907).
[5]) Mossler, M. 29, 69 (1908).
[6]) Le Sueur, Soc. 87, 1888 (1906); s. a. Dakin, C. 1908, I, 1161 und Darzens, C. 1905, I, 346.
[7]) Pechmann, A. 261, 157 (1891); Peratoner und Strazzeri, G. 21, 295 (1891).
[8]) Holleman, R. 23, 169 (1904).

sich. (Näheres s. 2. Bd. 91.) Die α-Aminosäuren[1]) liefern mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumhypochlorit die nächstniedrigeren Aldehyde. Man kann übrigens auch von den α-Ketosäuren sehr glatt zu den nächstniedrigeren Aldehyden[2]) kommen, d. h. CO_2 abspalten, wenn man dieselben mit Anilin erhitzt. Man erhält so die Anilinverbindungen der Aldehyde und aus ihnen mit verdünnter Schwefelsäure die Aldehyde selbst. (Näheres s. S. 425.)

Bei denjenigen Säuren, welche durch einfaches Erhitzen weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd abspalten, kann man die Eliminierung der Karboxylgruppe immer durch Erhitzen der Kalksalze mit überschüssigem Kalk oder Natronkalk erreichen und so die zugrunde liegenden Stammsubstanzen erhalten. Dies Verfahren wird vielfach zu Konstitutionsbestimmungen, zuweilen aber auch zu präparativen Zwecken benutzt.

Zur Darstellung des Kollidins mischt man das trockene Kaliumsalz der Kollidindikarbonsäure innig mit dem doppelten Gewicht trocknen Kalziumhydrats, füllt dies Gemisch in ein einseitig zugeschmolzenes weites Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt, vom zugeschmolzenen Ende anfangend, allmählich den ganzen Inhalt im schräggestellten Verbrennungsofen auf möglichst hohe Temperatur, wobei man das übergehende Destillat mit Hilfe eines Vorstoßes auffängt.

Bei dieser Form der Ausführung ist die Verarbeitung größerer Mengen ziemlich zeitraubend, während beim Erhitzen größerer Mengen in Glasretorten die Ausbeuten wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens der trockenen Masse meist sehr schlecht werden. Hier ist es zweckmäßig, die Masse mit reinem Quarzsand oder Bimssteinpulver zu mischen. Noch besser ist eine reichliche Beimischung von Eisenfeile[3]), deren Reduktionswirkung hier kaum schädlich sein kann. Auch Durchleiten eines indifferenten Gases (CO_2, H_2 usw.) ist manchmal vorteilhaft. Liegt der Siedepunkt der Produkte hoch, so arbeitet man unter Luftverdünnung. Für größere Quantitäten empfiehlt es sich aber vor allen Dingen, eine Kupferretorte anzuwenden, auf deren flachen Boden die Salzmasse in dünner Schicht ausgebreitet werden kann, wie sie von Ter Meer[4]) angegeben worden ist. (Abb. 10.)

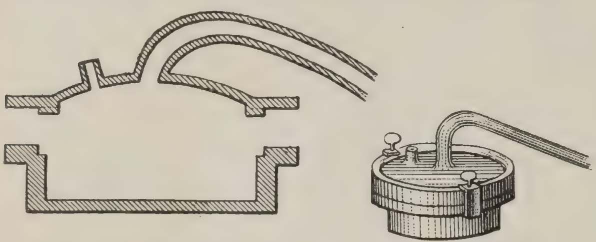


Abbildung 10. Retorte nach ter Meer. Aus Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. 3. Aufl. S. 44.

Meist verwendet man die Kalksalze der betreffenden Säure, indem man sie mit überschüssigem Natronkalk oder besser Kalk mischt. Im ganzen scheint es aber weit zweckmäßiger zu sein, die Barytsalze und Baryt anzuwenden. So konnte z. B. aus Azelainsäure nur mit Hilfe von Baryt, nicht aber mit Kalk, Heptan[5]) erhalten werden. Bei der Zerlegung der Fettsäuren[6]), die bei den niedrigeren Gliedern ganz befriedigend durch Destillation mit Natronkalk oder Alkalihydrat gelingt, ist der Verlauf der Reaktion bei den höheren Gliedern ein viel glatterer, wenn man trockenes Natriummethylat[7]) oder -äthylat (vgl. S. 549, Anm. 1) anwendet.

Decylen erhält man in einer Ausbeute von 50 %, wenn man 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium mit 1 Teil Natriumäthylatpulver innig mischt und bei 50 mm Druck erhitzt.

Zuweilen benutzt man auch noch andere Salze. So gelang der Abbau der Oxycinchoninsäure[8]) zum Karbostyryl und die Darstellung des

---

[1]) Dakin, C. 1908, I, 1164; Langheld, B. 42, 392 (1909).
[2]) Bouveault, C. r. 122, 1543 (1891). [3]) Jacobsen, B. 12, 429 (1879).
[4]) Ter Meer, B. 9, 844 (1876). [5]) Dale, A. 132, 247 (1864); 199, 149 (1879).
[6]) Dumas, J. pr. [1] 21, 260 (1840); Mitscherlich, A. 9, 39 (1834).
[7]) Mai, B. 22, 2133 (1889).
[8]) Königs und Körner, B. 16, 2153 (1883).

Isokumarins[1]) aus der Isokumarin-Karbonsäure recht gut durch trockene Destillation der Silbersalze[2]) und für die Spaltung der Kumalinsäure[3]) zum Kumalin erwies sich das Quecksilberoxydulsalz als geeignet.

Beim Abbau der hydroaromatischen Karbonsäuren treten häufig sekundäre Zersetzungen ein. Bei dem Versuch, Tetramethylen[4]) aus der Karbonsäure zu erhalten, trat völliger Zerfall ein. Das Bariumsalz der Hexahydrobenzoesäure[5]) lieferte bei der Destillation mit Natriummethylat ein Gemisch von Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol und auch der Abbau der Hexahydroterephtalsäure[6]) ergab wasserstoffärmere Produkte.

Aminosäuren[7]) lassen sich häufig recht glatt zu den zugrundeliegenden Aminen abbauen.

2. Eliminierung der Karboxylgruppe infolge von intramolekularer Umlagerung.

Hierher gehören zwei eigenartige Umsetzungen, die erlauben, das Amid oder Hydrazid einer Säure in die um ein Kohlenstoff ärmere primäre Aminbase überzuführen und so z. B. aus Acetamid Methylamin darzustellen.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow CH_3 \cdot NH_2$$

Da beide Reaktionen wichtige Darstellungsweisen für Amine repräsentieren, findet sich alles Nähere über ihre Verwendung im Kapitel „Aminogruppe“[8]). Hier möge nur ihr Verlauf kurz skizziert werden. Sie werden beide hauptsächlich für aliphatische und fettaromatische, seltener für rein aromatische Säuren benutzt und geben in vielen Fällen den bequemsten Weg zur Eliminierung der Karboxylgruppe.

a) Hofmannsche Methode[9]). (Überführung der Säureamide in primäre Amine.)

Bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf ein Säureamid entsteht zunächst ein Monobromderivat des letzteren.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + KOH = CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + KBr + H_2O$$

Erwärmt man das Bromamid dann mit überschüssigem Alkali, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure das um ein Kohlenstoffatom ärmere primäre Amin.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + 3\,KOH = CH_3 \cdot NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O$$

Letzteren eigentümlichen Übergang kann man sich durch die Annahme erklären, daß das Bromamid, für das man hier die tautomere Form annimmt, eine intramolekulare Umlagerung erleidet, welche der sogenannten „Beck-

---

[1]) Bamberger und Frew, B. 27, 206 (1894).

[2]) S. a. Königs, B. 24, 3589 (1891); Lux, M. 29, 774 (1908); Kachler, M. 12, 338 (1891); Iwig und Hecht, B. 19, 238 (1886).

[3]) v. Pechmann, A. 264, 305 (1891).

[4]) Colman und Perkin, Soc. 51, 229 (1887).

[5]) Zelinsky und Gutt, B. 41, 2075 (1908).

[6]) Zelinsky, B. 34, 3800 (1901).

[7]) Cahours, A. 109, 29 (1859); Griess, J. pr. [2] 3, 143 (1871).

[8]) S. aber auch im Kapitel „Oxydation“, 2. Bd. S. 84.

[9]) Vgl im Kapitel „Oxydation“, 2. Bd. S. 84.

mannschen Umlagerung" analog ist. Hierdurch entsteht ein Alkylisozyanat, das dann in normaler Weise hydrolytisch in Alkylamin und CO_2 zerfällt.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ Br \cdot NH \\ \text{Bromacetamid} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot OH \\ \| \\ Br \cdot N \\ \text{Tautomere Form} \end{matrix} \xrightarrow[\text{rung}]{\text{Umlage-}} \begin{matrix} Br \cdot C \cdot OH \\ \| \\ CH_3 \cdot N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C = O \\ \| \\ CH_3 \cdot N \\ \text{Methylisozyanat} \end{matrix} + HBr$$

$$\underset{\text{Methylisozyanat}}{CH_3 \cdot N : C : O} + H_2O = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3 \cdot NH_2} + CO_2$$

Bei den niederen Gliedern der aliphatischen Amide geht diese Umsetzung[1]) außerordentlich glatt vor sich. In den höheren Reihen entstehen als Nebenprodukte gewöhnlich Nitrile, die aus dem Amin durch weitere Einwirkung des Broms gebildet werden[2]).

$$R \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2Br_2 = R \cdot CN + 4HBr$$

Zuweilen kann man hier die Ausbeuten verbessern, wenn man nicht erst Brom und dann Alkali, sondern von vorneherein Natriumhypobromit (oder auch -hypochlorit) und überschüssiges Alkali auf das Amid einwirken läßt[3]).

Man kann auch in den höheren Reihen die Bromamide mit Natriummethylat in Urethane überführen und diese dann in normaler Weise verseifen[4]).

$$\begin{matrix} Br \cdot C \cdot OH \\ \| \\ R \cdot N \\ \text{Umlagerungs-} \\ \text{produkt (s. oben)} \end{matrix} \xrightarrow[\text{methylat}]{\text{Natrium-}} \begin{matrix} CH_3O \cdot C \cdot OH \\ \| \\ R \cdot N \end{matrix} \xrightarrow[\text{merisiert}]{\text{tauto-}} \begin{matrix} CH_3O \cdot C = O \\ | \\ RHN \\ \text{Urethan} \end{matrix} \xrightarrow{\text{verseift}} \begin{matrix} CH_3OH \; CO_2 \\ RNH_2 \end{matrix}$$

Auch Säureimide[5]) lassen sich auf diese Weise abbauen.

Wie schon gesagt, wird diese Methode für rein aromatische Amide selten angewandt. Daß dies aber unter Umständen mit bestem Erfolge möglich ist, zeigt die technische Darstellung der Anthranilsäure[6]) aus Phtalamidsäure oder Phtalimid (s. 2. Bd. 84).

$$\underset{\text{Phtalimid}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}NH} \longrightarrow \underset{\text{Phtalamidsäure}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup CONH_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Anthranilsäure}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}}.$$

Auch in der Pyridinreihe[7]) ist die Methode mehrfach benutzt worden. $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen nach dieser Methode nicht abbauen[8]).

b) Curtiussche Methode[9]). (Überführung der Säurehydrazide in primäre Amine.)

Nach dieser, der vorhergehenden verwandten Methode führt man die Säure in ihr Hydrazid über (S. 582), das man mit salpetriger Säure in das

---

[1]) Hofmann, B. 15, 762 (1882).
[2]) Hofmann, B. 17, 1406, 1920 (1884); 18, 2734 (1885).
[3]) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 376 (1887).
[4]) Lengfeld und Stieglitz, Am. 15, 504 (1893); 16, 370 (1894); Jeffreys, B. 30, 898 (1897); Am. 22, 14 (1899).
[5]) Seidel und Bittner, M. 23, 422 (1902); Gräbe, B. 34, 2111 (1901).
[6]) Hoogewerff und van Dorp, R. 10, 6 (1891); D.R.P. 55988, Frdl. II. 545; s. a. Jeffreys, B. 30, 899 (1897); Gräbe, B. 34, 2111 (1901); 35, 2748 (1902).
[7]) Kirpal, M. 28, 439 (1907); 29, 227 (1908); H. Meyer, M. 15, 173 (1894).
[8]) Hofmann, B. 21, 2695 (1888); Willstätter, B. 34, 133 (1901); A. 317, 210 (1901); Pauly, A. 322, 85 (1902).
[9]) Curtius, J. pr. [2] 50, 275 (1894); 64, 297, 401, 419 (1901).

Azid (S. 583) verwandelt. Diese Azide liefern beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Stickstoffentwicklung Urethane, und durch Verseifung der letzteren entstehen in normaler Weise Amine. Die Bildung der Urethane aus den Aziden erklärt man sich durch eine ähnliche Umlagerung wie bei der Hofmannschen Methode.

$$\underset{\text{Säureazid}}{R \cdot CO \cdot N\left\langle {N \atop N} \right.} + C_2H_5OH = R \cdot CO \cdot N\left\langle {H \atop OC_2H_5} \right. + N_2$$

$$\begin{matrix} R \cdot CO \\ | \\ C_2H_5O \cdot N \cdot H \end{matrix} \xrightarrow[\text{merisiert}]{\text{tauto-}} \begin{matrix} R \cdot C \cdot OH \\ \| \\ C_2H_5O \cdot N \end{matrix} \xrightarrow[\text{rung}]{\text{Umlage-}} \begin{matrix} C_2H_5O \cdot C \cdot OH \\ \| \\ R \cdot N \end{matrix} \xrightarrow[\text{merisiert}]{\text{tauto-}} \underset{\text{Urethan}}{\begin{matrix} C_2H_5O \cdot CO \\ | \\ RHN \end{matrix}}$$

$$\longrightarrow C_2H_5 + CO_2 + RNH_2$$

Man kann auch das Azid mit Wasser in einen symmetrisch dialkylierten Harnstoff überführen und diesen durch Verseifung mit Säuren oder Kalk in Kohlensäure und primäres Amin spalten.

Auch diese Methode ist für rein aromatische Säuren verwendbar [1]), findet aber ihre hauptsächlichste Anwendung ebenfalls in der Fettreihe.

3. Oxydative Spaltung von ungesättigten Säuren und von Ketosäuren.

Die oxydative Sprengung der Kohlenstoffkette an der Stelle einer Doppelbindung oder einer Ketogruppe kann natürlich unter Umständen zum Abbau von Ketosäuren oder von Olefinkarbonsäuren benutzt werden. Über den Verlauf solcher Oxydationen ist das Wichtigste schon früher (S. 524 und 525, sowie 2. Band S. 78, 83, 87) gesagt worden. Da es sich hierbei meist um Konstitutionsaufklärungen handelt, darf namentlich zur Sprengung von Doppelbindungen im allgemeinen nur mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydiert werden [2]).

Die ungesättigte Säure wird mit Pottasche neutralisiert und stark mit Wasser verdünnt (ca. 100 T. Wasser auf 1 T. Säure). Dann wird bei 0° langsam Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung unter dauerndem Schütteln zugetropft. Bei Zusatz von 1 Mol. Permanganat entsteht zunächst durch Anlagerung von HO — OH eine Dioxysäure (vgl. 2. Band S. 78), die entweder erst isoliert oder aber direkt unter Sprengung des Moleküls weiter oxydiert werden kann.

Ihre wichtigste Anwendung findet diese Methode in der Terpenchemie [3]).

Tabellarische Übersicht der Darstellungsmethoden der Karbonsäuren.

Um das Aufsuchen der Darstellungsmethoden für die verschiedenen Gruppen von Karbonsäuren zu erleichtern, sei noch die folgende Übersicht gegeben:

---

[1]) Curtius, B. 27, 781 (1894).

[2]) Saytzeff, J. pr. [2] 31, 541 (1885); 33, 300 (1886); 50, 66 (1894); Fittig, A. 268, 4 (1892); 283, 269, 291 (1894); Semmler, B. 26, 2256 (1893) usw.

[3]) Semmler, Die ätherischen Öle, I, 107 (1905).

(Die beigefügten Zahlen verweisen auf die betreffenden Seiten.)

Monokarbonsäuren.

Dikarbonsäuren.

Polykarbonsäuren.

Ester und **Laktone** usw. sind bei den betreffenden Säuren zu suchen (vgl. S. 568 ff.). Wegen der Ergänzung der hier aufgeführten Methoden vgl. das auf S. 489 Gesagte.

Die Alkoxylgruppe[1]

bearbeitet von

Dr. Fritz Baum, Berlin.

(Mit 4 Abbildungen.)

Die einwertige Alkoxylgruppe — O Alk oder O Ar — besteht aus einem mit Sauerstoff verbundenen Alkyl bez. Aryl.

I. Erkennung.

1. Die Alkoxylgruppe, insbesondere die Methoxyl- und Äthoxylgruppe, *wird,* abgesehen von den schon durch ihre leichte Verseifbarkeit erkennbaren Estern, *an der Spaltbarkeit bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren erkannt.* Nach der Gleichung

$$\text{Alkyl.OR} + \text{Hlg.H} = \text{Hlg.Alkyl} + \text{HOR}$$

bildet sich hierbei ein leicht flüchtiges Halogenalkyl, dessen Anwesenheit schon aus der grüngesäumt brennenden Flamme erkannt werden kann.

Diese Spaltung wird mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure in der Regel erst durch Erhitzen unter Druck erzielt; dagegen spaltet siedende Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°, spez. Gew. 1,7) alle Verbindungen, die Methoxyl- oder Äthoxylgruppen enthalten, schon bei gewöhnlichem Druck.

Da das dabei gebildete Jodalkyl sich mit einer alkoholischen Silbernitratlösung augenblicklich quantitativ zu Jodsilber umzusetzen vermag, so ist dieses Verhalten von S. Zeisel[2]) vor mehr als zwanzig Jahren zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Methoxylgruppe benutzt worden, die sich sehr bequem ausführen läßt und fast ausnahmslos sehr zuverlässig ist (S. 596).

Zur qualitativen Erkennung der Natur des vorhandenen Alkylrestes kann man aus größeren Substanzmengen das Jodalkyl direkt isolieren und durch den Siedepunkt charakterisieren. Jodmethyl: Sdp. 42 bis 43°, Jodäthyl: Sdp. 72°.

2. Leitet man den Jodalkyldampf in eine geeignet gewählte tertiäre Base, so kann das gebildete quarternäre Ammoniumjodid zur Unterscheidung dienen[2]).

---

[1]) Vgl. den Abschnitt über die Hydroxylgruppe.

[2]) Zeisel, M. 6, 989 (1885); M. 7. 406 (1886); Bericht über den VII. internat. Kongreß für angew. Chemie, Bd. II, 63 (1898). [2]) Feist, B. 33, 2099 (1900).

Aus Dimethylanilin entsteht Trimethylphenyliumjodid, Schmp. 211—212°, oder Dimethyläthylphenyliumjodid, Schmp. 124—126°.

3. Beckmann[1]*) charakterisierte die Methyl- und Äthylgruppe durch mehrstündiges Erhitzen der Substanz mit molekularen Mengen Phenylisocyanat* im Rohr auf 150° vermittels des dabei gebildeten, mit Wasserdämpfen flüchtigen Phenylmethylurethans (Schmp. 47°), bez. Phenyläthylurethans (Schmp. 51°).

Eine allgemeine Anwendungsfähigkeit, wie Beckmann annimmt, kann diesem Verfahren aber nicht zukommen, sondern diese wird sich jedenfalls nur auf Verbindungen erstrecken, welche eine leicht bewegliche Alkoxylgruppe enthalten und daher auch leicht Alkohol abspalten, wie dies bei den von Beckmann untersuchten Derivaten des Kampferpinakons der Fall ist. Phenoläther wie Anisol oder Phenetol dürften auch noch bei energischerer Einwirkung von Phenylisocyanat nicht gespalten werden.

Über Spaltung von Phenoläthern mit Brom- und Chlorwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck vgl. S. 612.

4. Die salzsauren Iminoäther zerfallen[2]*) beim Erhitzen rasch in Säureamide und Alkylchloride:*

$$NH : C(CH_3)OC_2H_5 \cdot HCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5Cl.$$

5. Die gegen Alkalien sehr beständigen ungesättigten Äther

$$RC \cdot (O\,Alk) : CR_1R_2$$

spalten das Alkyl durch Säuren, oft schon durch Spuren, sehr leicht ab und gehen in Aldehyde und Ketone über[3]*).*

II. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe.

Methode nach Zeisel[4]).

Nach diesem Verfahren wird das direkt als — OCH_3 vorhandene Methyl bestimmt, im Gegensatz zu anderen, an Kohlenstoff oder sonstwie gebundenen Alkylen, da in der Regel nur diese Gruppe durch siedende Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodmethyl gespalten wird. Aus der bei der Umsetzung des letzteren mit alkoholischer Silbernitratlösung gebildeten Menge Jodsilber läßt sich die äquivalente Menge Methoxyl berechnen.

Ebenso läßt sich die Äthoxylgruppe bestimmen. Dabei liefert ein Äthoxyl genau so viel Jodsilber wie ein Methoxyl. Es muß deshalb von vornherein die Natur der Alkoxylgruppe oder das Äquivalentverhältnis beider nebeneinander bekannt sein. Ist dies nicht der Fall, so muß man sich mit der Bestimmung der abgeschiedenen Jodsilbermenge begnügen.

Die auf hundert Teile einer dem Methoxylverfahren unterworfenen Substanz erhaltene Menge Jodsilber bezeichnet man dann nach Zeisel als ihre **Jodsilberzahl.**

Sie ist für die Untersuchung und Beurteilung von zahlreichen technisch wichtigen Stoffen, z. B. von Alkaloiden, Harzen,

---

[1]) Beckmann, A. 292, 9, 13 (1896).

[2]) A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

[3]) Vgl. P. Hoering, B. 41, 1891 (1908).

[4]) Zeisel, M. 6, 989 (1885).

ätherischen Ölen, Holzstoff, Papier und Produkten der Holzdestillation von Bedeutung.

Sehr wertvoll erweist sich die Bestimmung der Methoxylzahl auch bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen zum sinnfälligen Nachweis des Eintritts, Austritts oder des Beharrens von Methoxylgruppen bei einer Reaktion, sowie zur analytischen Aufklärung von Derivaten in jenen Fällen, wo die Elementaranalyse nur unsicheren Aufschluß geben würde [1]).

Ausführung der Zeiselschen Methoxylbestimmung.

Den von Zeisel beschriebenen Apparat zeigt Abbildung 11. Die Substanz, 0,2—0,3 g, wird in dem Zersetzungskölbchen A von 30—35 ccm Inhalt mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7, Sdp. 127°, durch ein Glyzerinbad langsam bis zum Sieden der Säure erhitzt. (Gewöhnlich wird die Verwendung einiger unglasierter Tonscherben zur Vermeidung von Siedeverzug empfohlen; nach Beobachtung des Verfassers können diese, wahrscheinlich infolge eines Gipsgehaltes, Veranlassung zur Bildung von Schwefelwasserstoff geben.) Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler K verbunden, an den sich als Waschvorrichtung ein Geißlerscher Kaliapparat G anschließt, der mit einer Auf-

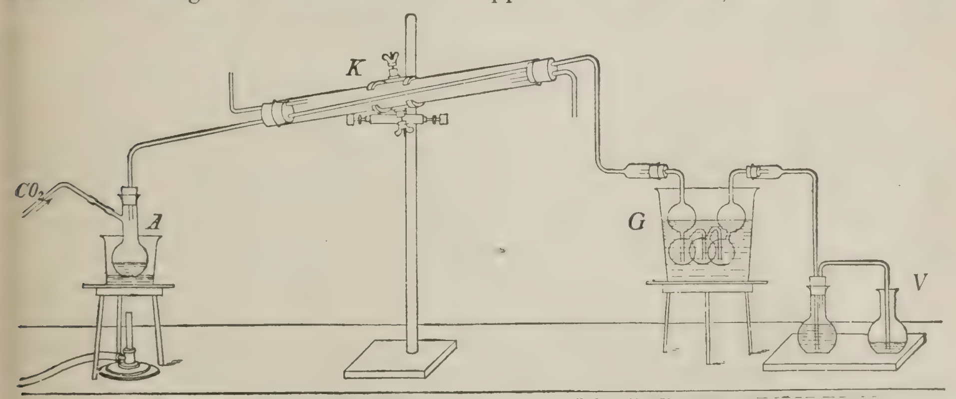


Abbildung 11. Methoxylapparat nach Zeisel.
A = Zersetzungskölbchen. *G* = Waschapparat für den roten Phosphor.
V = Vorlage für das Silbernitrat.

schwemmung von $^1/_4$—$^1/_2$ g roten, amorphen Phosphors beschickt ist. Ein langsam durch das seitliche Einleiterohr des Zersetzungskölbchens eintretender Kohlensäurestrom [2]) führt die gebildeten Jodmethyldämpfe durch den Waschapparat, der sie von Jodwasserstoff und Joddämpfen befreit, in die mit 50 bez. 25 ccm alkoholischer Silbernitratlösung (S. 599) beschickten beiden Vorlagen.

Während der Ausführung der Bestimmung ist der Kühler mit Wasser von 50—60° gefüllt, der Waschapparat befindet sich gleichfalls in einem mit Wasser von derselben Temperatur gefüllten Becherglas.

Zehn bis fünfzehn Minuten nach Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure zeigt sich in der ersten Vorlage die erste Trübung, die nun schnell in einen reichlichen, weißen Niederschlag der Doppelverbindung $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ übergeht (S. 599).

[1]) Vgl. z. B. Ciamician und Silber, B. 25, 1131 (1892).

[2]) Aus einem möglichen Kiesgehalt des Marmors herrührender Schwefelwasserstoff wird durch Zusatz von etwas Silbernitrat in der Waschflasche zurückgehalten.

Das Ende der Operation, das in der Regel nach 1—1½ Stunden erreicht ist, erkennt man an der plötzlichen Klärung der über dem nun kristallinisch gewordenen Niederschlag stehenden Flüssigkeit.

Die zweite Vorlage bleibt fast immer ganz klar; trübt sie sich auch auf Zusatz des zehnfachen Volumens Wasser nicht, so bleibt sie weiter unberücksichtigt.

Der Niederschlag wird in ein Becherglas von 600 ccm gespült, einschließlich des Spülwassers mit etwa der zehnfachen Menge Wasser; dann säuert man mit fünf bis zehn Tropfen verdünnter Salpetersäure an und läßt eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad stehen. Dadurch wird das Doppelsalz $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$ vollständig in gut filtrierendes Jodsilber verwandelt. Nach dem Erkalten wird es in einem Filtrierröhrchen (oder Gooch-Tiegel) abgesaugt und bei 120—130° oder direkt über kleiner Flamme unter Durchsaugen eines Luftstromes getrocknet; man vermeide dabei ein Schmelzen des Jodsilbers.

Selbstverständlich kann die Menge desselben auch maßanalytisch festgestellt werden.

Berechnung der Methoxylbestimmung: 100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen 13,20 Gewichtsteilen CH_3O oder
19,21 „ C_2H_5O.

Die Reagentien[1]).

1. Die Jodwasserstoffsäure muß frei von Schwefel- und Phosphorverbindungen sein; sie soll daher nicht durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Jod bereitet werden. Sie darf bei einem Blindversuch keine bei Zusatz von Wasser hervortretende Trübung von Schwefelsilber in der Silbernitratlösung erzeugen. Dagegen ist die Bildung eines geringen braunen Anflugs an der Mündung des Einleiterohrs kaum zu vermeiden. Seine Menge beträgt unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen bei reinen Reagentien nicht über 0,5 mgr; er rührt bei Verwendung reiner Jodwasserstoffsäure von dem zur Reinigung der Jodmethyldämpfe verwendeten roten Phosphor her.

Ein bewährtes Verfahren zur Bereitung der Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 und dem Siedepunkt 127° ist folgendes: Man übergießt 300 g trockenes Jod, resublimiertes des Handels oder aus Rückständen regeneriertes, von feuchtem entsprechend mehr, in einem Literkolben mit 300 ccm Wasser, trägt unter Umschwenken 15 g roten Phosphor in kleinen Teilen ein, gibt nach erfolgter Lösung des Jods weitere 5 g Phosphor zu, verdünnt mit wenigstens 100 ccm Wasser und hält die Flüssigkeit unter Rückfluß im Sieden, bis sie fast farblos geworden ist. Ist dies nach einer halben Stunde noch nicht erreicht, so gibt man noch etwas Wasser und Phosphor zu. Nach dem Erkalten filtriert man durch Asbest und destilliert unter Vermeidung von Korkverbindungen aus einer Literretorte.

Die erste bei 105° übergehende Fraktion kommt zu den Jodrückständen, die zweite bis 125° benutzt man bei einer folgenden Jodwasserstoffbereitung anstatt Wasser, die nächsten 10 ccm prüft man im Methoxylapparat. Ist die Probe gut, so sind alle folgenden Destillate ohne Prüfung verwendbar.

[1]) Vgl. Zeisel u. Fanto, Fr. 42, 549 (1903); Stritar, Fr. 42, 579 (1903).

Nach W. Kropatschek[1]) erhält man eine auch phosphorwasserstoffreie Jodwasserstoffsäure, indem man Ameisensäure so lange unter Rückflußkühlung mit Jod erhitzt, bis der größte Teil des letzteren aufgebraucht ist. Dann wird die nach der Gleichung

$$J_2 + HCOOH = 2\,HJ + CO_2$$

gebildete Jodwasserstoffsäure im Vakuum mehrmals umdestilliert.

Für die Methoxylbestimmung nach Zeisel besonders bereitete Jodwassersäure 1,7 sowie die Säure 1,96 für die Zeisel-Fantosche Jodidbestimmung wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebracht.

2. Der rote Phosphor für das Waschgefäß ist nach erschöpfendem Waschen mit Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ätheralkohol und Wasser und nach dem Trocknen an der Luft gut brauchbar. Manchmal lassen sich aber auf diesem Wege gewisse flüchtige Verunreinigungen nicht beseitigen. Dann hilft nach Stritar[2]) noch ein längeres Kochen mit zehnprozentiger Lauge. Eine Füllung des Apparats genügt für vier bis fünf Bestimmungen.

Man hat auch vorgeschlagen[3]), den Phosphor durch eine Kaliumarsenitlösung zu ersetzen; doch hat dieses Verfahren wegen verschiedener Bedenken. und da es keinen weiteren Vorteil bietet, sich nicht eingebürgert[4]).

In letzter Zeit ist übrigens von verschiedenen Seiten wiederholt vorgeschlagen worden, das Waschen ganz zu unterlassen. Siehe unter Modifikation des Zeiselschen Apparats S. 601.

3. Die alkoholische Silbernitratlösung. 40 g geschmolzenes Silbernitrat löse man in 100 ccm destilliertem Wasser und ergänze mit gereinigtem. absolutem Alkohol auf 1000 ccm. Die Reinigung des Alkohols (von aldehydartigen Verunreinigungen) geschieht durch mehrtägiges Stehen oder rascher durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß mit geschmolzenem Ätzkali; darauf wird destilliert. Eine so bereitete Lösung pflegt nach mehreren Tagen noch etwas Silber abzuscheiden, hält sich aber, von diesem abfiltriert und im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit klar. Bei nicht gereinigtem Alkohol macht sich die Trübung öfters bemerkbar und ist öfters abzufiltrieren.

4. Der Jodsilberniederschlag[5]). Beim Einleiten eines mit JCH_3 beladenen Kohlensäurestroms in eine alkoholische, überschüssige Silbernitratlösung bildet sich die Verbindung $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$, die mit den gleichen Eigenschaften durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten wird. Trocken ist sie gegen Licht fast unempfindlich; an feuchter Luft tritt nach wenigen Tagen Zersetzung und Schwärzung ein. Sie schmilzt bei 118—119° zu einer braunen, klaren Flüssigkeit. Durch Erwärmen mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure erfolgt quantitativ Spaltung in AgJ und $AgNO_3$. Das so erhaltene Jodsilber zeigt in seinem Verhalten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem aus Jodkalium durch Fällung mit überschüssigem Silbernitrat erzeugten Produkte.

Verfahren bei flüchtigen Substanzen.

Bei mäßig flüchtigen Substanzen läßt man anfangs kaltes Wasser durch den Kühler laufen und den Kohlensäurestrom recht langsam gehen.

Leicht flüchtige Substanzen zersetzt man nach Zeisel[6]) in einem ge-

---

[1]) Kropatschek, M. 25, 583 (1904). [2]) Stritar, Fr. 42, 579 (1903).
[3]) Gregor, M. 19, 116 (1898). [4]) Vgl. auch Kropatschek, M. 25, 593 (1904).
[5]) Fanto, M. 24, 477 (1903). [6]) Zeisel, M. 7, 406 (1886).

schlossenen Rohr, das, statt wie üblich an einem Ende halbrund zugeschmolzen, mit einer etwa 10 cm langen, dickwandigen, 1—2 mm weiten Glasröhre versehen ist. Man erhitzt die in einem Glaskügelchen abgewogene Substanz (0,2—0,3 g) mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure 1,7 zwei Stunden auf 130°. Mit Hilfe der beiden an den Rohrenden befindlichen Kapillaren bringt man dann den Rohrinhalt in den geeignet vorbereiteten Methoxylapparat. Näheres siehe im Original.

Modifikationen des Zeiselschen Apparats.

Eine sehr beliebte Abänderung war lange Zeit die von Benedikt und Grüssner[1]) angegebene, in welcher Rückflußkühler und Waschapparat in einem kompendiösen Kugelapparat vereinigt sind.

Zwei sehr zweckmäßige, durchgehends mit Glasschliffen versehene Apparate sind von Zeisel und Fanto[2]), sowie von Stritar[3]) beschrieben worden. Siehe Abbildung 12 und 13.

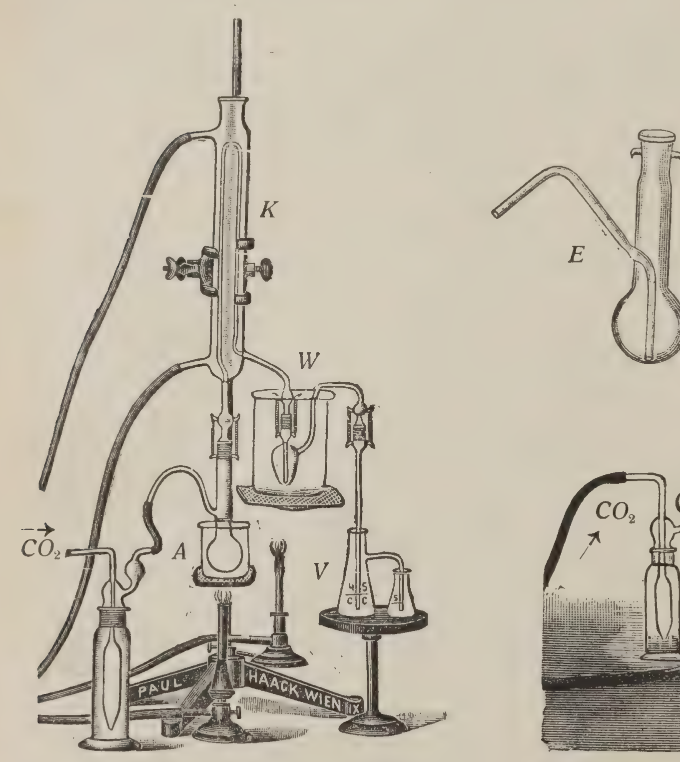


Abbildung 12.
Methoxylapparat nach Zeisel und Fanto.
A = Zersetzungskolben. K = Kühler. W = Waschvorrichtung, mit rotem Phosphor beschickt.
V = Vorlagen für das Silbernitrat.

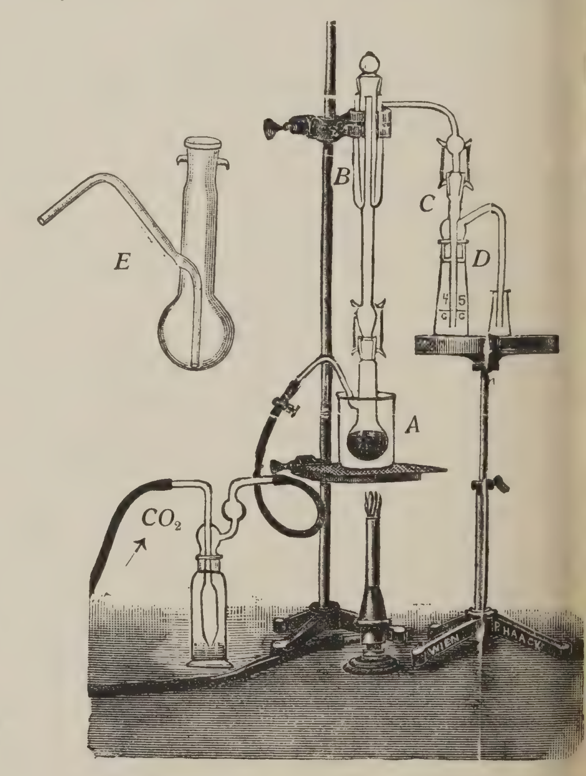


Abbildung 13. Methoxylapparat nach Stritar.
A = Zersetzungskolben. B = Luftrückflußkühler mit Waschgefäß für roten Phosphor. C = Auswechselbarer Vorstoß mit seitlichem Ableiterohr. D = Vorlage für Silbernitrat. E = Zersetzungskölbchen mit auf den Boden reichendem Einleiterohr, das an Stelle von A verwendet werden kann.

Ersterer ist noch mit Rückflußkühlung versehen, da er ursprünglich für die Propyljodidbestimmung Verwendung finden sollte. Aber auch zu diesem

[1]) Benedikt und Grüssner, Ch. Z. 13, 872 (1889).
[2]) Zeisel und Fanto, Fr. 42, 549 (1903).
[3]) Stritar, Fr. 42, 579 (1903). Die Apparate sind zu beziehen durch Paul Haack, Wien IX/3, Garelligasse.

Zweck ist eine besondere Kühlvorrichtung überflüssig und deshalb bei dem Apparat von Stritar in Wegfall gekommen.

Hewitt und Moore[1]) haben unter Verwendung eines Kolonnenaufsatzes, Perkin[2]) unter Benutzung eines langhalsigen Destillierkolbens ohne weitere Kondensationsvorrichtung eine so vollständige Fraktionierung erzielt, daß selbst der Waschapparat mit Phosphor überflüssig wird. In diesem Falle darf allerdings die Jodwasserstoffsäure nicht zum Sieden, sondern nur auf 120° erhitzt werden. In Anlehnung an Perkin hat schließlich Hesse[3]) einen sehr handlichen Apparat beschrieben (Abb. 14). Er erhitzt eine Stunde auf 120° und läßt noch zwei Stunden Kohlensäure durch den Apparat streichen, bevor die Bestimmung zu Ende geführt wird.

Selbstverständlich hat man sich im einzelnen Falle zu überzeugen, ob diese Vereinfachung auch eine quantitative Spaltung gewährleistet. (Vgl. den folgenden Abschnitt.)

Abbildung 14. Methoxylapparat nach Hesse.
a = Im Zickzack gebogenes, federndes Ansatzrohr, als Rückflußkühler dienend. b = Einleiterohr für CO_2. Nach Beendigung des Versuchs kann durch Lüften des Stopfens c der Apparat mit einer neuen Substanzprobe beschickt und sofort wieder in Gang gesetzt werden.

Über einen Apparat für quantitative Bestimmungen aller Art, die mit Destillation verbunden sind, der sich auch für die Methoxylbestimmung eignen soll, siehe: The Analyst, XXXIII. April 1908, 117–119. C. 1908 I. 2058.

Modifikation des Verfahrens, Grenze der Anwendbarkeit.

Schwefelhaltige Verbindungen, auch solche mit festgebundenem Schwefel, sind zur quantitativen Methoxylbestimmung nicht geeignet. Wie Benedikt und Bamberger[4]) gezeigt haben, wird durch siedende Jodwasserstoffsäure selbst Kaliumsulfat, freie Schwefelsäure und Baryumsulfat quantitativ reduziert zu H_2S bz. zu S. Es genügt aber keineswegs den gebildeten Schwefelwasserstoff durch Cadmiumjodid zu absorbieren, oder aus dem Jodsilberniederschlag das beigemengte Schwefelsilber mit verdünnter Salpetersäure auszuziehen, um richtige Zahlen zu erhalten, da das Jodmethyl mit dem Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich unter Merkaptanbildung, reagiert. Eine von Kaufler[5]) ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Methoxylzahl in leicht verseifbaren, schwefelhaltigen Verbindungen bringt keine Lösung der prinzipiellen Schwierigkeiten, die die Brauchbarkeit der Zeiselschen Methode bei schwefelhaltigen Körpern verhindern.

Die Fehlergrenze ist gewöhnlich 0,1%. In verhältnismäßig wenigen Fällen zeigen aber auch schwefelfreie Substanzen beträchtlich zu wenig Oxyalkyl, besonders bei den Derivaten des

[1]) Hewitt und Moore, P. Ch. S. 18, 8 (1902).
[2]) Perkin, P. Ch. S. 19, 239 (1903). [3]) Hesse, B. 39, 1142 (1906).
[4]) Benedikt u. Bamberger, M. 12, 1 (1891). [5]) Kaufler, M. 22, 1105 (1901).

Phlorogluzins. Äthoxyverbindungen verhalten sich ungünstiger in dieser Beziehung als Methoxyverbindungen. Die noch nicht aufgeklärte Ursache dieser Abweichung hängt wahrscheinlich mit der Konstitution des betreffenden Körpers zusammen und verschwindet häufig durch Hinzufügen von Essigsäureanhydrid. Noch besser bewährt sich der Zusatz von 10 ccm Eisessig, der durch sein Lösungsvermögen verhindert, daß durch Jodwasserstoffsäure verharzte Substanz ihrer weiteren Einwirkung entzogen wird.

Einfluß von an Stickstoff gebundenen Methylgruppen.

Nach J. Herzig und Hans Meyer[1]) zerfallen die Jodhydrate von an Stickstoff methylierten Basen $R:N\begin{cases}CH_3\\J\\H\end{cases}$ beim trockenen Erhitzen auf 200—300° in JCH_3 und R:NH. Dieser Vorgang ist von ihnen zu einer quantitativen Bestimmung der Methylzahl nach Art der Zeiselschen Methoxylbestimmung benutzt worden, unter der Voraussetzung, daß siedende Jodwassersäure auf diese Basen noch nicht spaltend wirkt. Diese Annahme hat durch eine eingehende Untersuchung von G. Goldschmiedt[2]) eine wesentliche Beschränkung erfahren. Es hat sich ergeben, daß eine überraschend große Anzahl von Substanzen bei der angegebenen Behandlung Alkyljodid abgeben, jedoch mit einer innerhalb weiter Grenzen schwankenden Geschwindigkeit, die sich von der Struktur des Kerns und von der Natur und Stellung der Substituenten abhängig erwiesen hat. In zahlreichen Fällen ist freilich die Geschwindigkeit der Abspaltung so klein, daß die Behandlung der betreffenden Verbindung mit Jodwasserstoff durch eine viel längere Zeit erfolgen mußte, als zur Bestimmung von Methoxyl erforderlich ist, um eine ausreichende Menge Jodsilber zur Wägung bringen zu können. Bei einzelnen Verbindungen ist aber die Geschwindigkeit der Alkylabspaltung vom Stickstoff groß genug, um die Brauchbarkeit der Zeiselschen Methode, wenn die Substanz gleichzeitig $\cdot OCH_3$ und $:N\cdot CH_3$ enthält, in Frage zu stellen. So verhält sich z. B. Methyldiphenylamin $N\cdot(C_6H_5)_2\cdot CH_3$, o- und p-Dimethylaminobenzaldehyd $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\cdot CHO$, Methylanthranilsäure $C_6H_4\cdot(COOH)\cdot NHCH_3$, Dimethylanthranilsäure $C_6H_4\cdot(COOH)\cdot N(CH_3)_2$ und im Gegensatz zum Antipyrin (1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon) dessen Dimethylaminoderivat, das Pyramidon.

Neuerdings sind aber auch Fälle bekannt geworden, in denen Methoxylgruppen durch siedende Jodwasserstoffsäure sehr schwer gespalten werden. Die Tetramethylellagsäure

CO—O, OCH_3, CH_3O, $—OCH_3$, CH_3O, O—CO

und ihr Mono- und Diäthylester[3]) zeigen bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ein Methoxyl zu wenig.

---

[1]) Herzig und Meyer, B. 27, 319 (1894); M. 15, 613 (1894); M. 16, 599 (1895); M. 18, 379 (1897). Vgl. auch: Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen (1903) S. 569.

[2]) Goldschmiedt, M. 27, 849—878 (1906); s. auch Kirpal, B. 41, 819 (1908).

[3]) Herzig u. Pollak, M. 29, 263 (1908); s. auch Goldschmiedt, M. 26, 1139 (1905).

Das Tetra- und Pentabrompentamethylphlorogluzid[1] $C_{12}Br_5(OCH_3)_5$ spaltet nach drei Stunden kaum die Hälfte der Methoxylgruppen ab. Richtige Zahlen werden nach dem Vorgang Goldschmiedts erst erhalten, wenn man nach der normalen Ausführung wiederholt mit frischer (2—3 ccm) Jodwasserstoffsäure 1,96 einige Stunden kocht, bis die jedesmal frisch vorgelegte Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird.

Eine weitere Grenze wird der Zeiselschen Methode durch die abnehmende Flüchtigkeit der höheren Alkyle gezogen. Propyljodid läßt sich noch gut bestimmen, doch ist die Dauer der Bestimmung bereits drei bis vier Stunden. Nichtsdestoweniger hat die Bestimmung des Propyljodids zu einer sehr brauchbaren Glyzerinbestimmungsmethode geführt, die deshalb im Anhang beschrieben werden soll.

Glyzerinbestimmung nach dem Jodidverfahren von Zeisel und Fanto[2].

Sie gründet sich auf die von Erlenmeyer[3]) entdeckte Reaktion, *daß Glycerin durch siedende Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid verwandelt wird.* Die Bildung desselben vollzieht sich quantitativ nach der Geichung

$$C_3H_5(OH)_3 + 5\,HJ = C_3H_7J + 2\,J_2 + 3\,H_2O$$

ohne daß hierbei Propylen entsteht, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet:

5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, die höchstens 5 % Glyzerin enthalten soll, werden nach Zusatz von 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,9 (es entsteht dabei eine Säure vom spez. Gew. 1,7) in einem geeigneten Apparat, z. B. dem von Zeisel und Fanto, oder von Stritar, s. S. 600, unter gleichen Umständen wie bei einer Methoxylbestimmung gekocht. Infolge der geringeren Flüchtigkeit des Isopropyljodids dauert eine Bestimmung drei bis vier Stunden. Die Bereitung der Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,9 mit 68 % JH geschieht durch Einleiten von 34 G.T. Jodwasserstoffgas, dargestellt nach Lothar Meyer, B. 17, 3581, in 100 G.T. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7.

Bei wasserfreien Substanzen wendet man direkt diese Säure an.

Der Glyzeringehalt wird erhalten aus gefundenem AgJ × 0,3922.

Bei 0,10 bis 0,15 g Glyzerin wurden Abweichungen von — 0,0005 bis + 0,0002 g beobachtet.

III. Einführung der Alkoxylgruppe.

Über *Bildung von Säureestern* siehe unter Karboxylgruppe 2. Bd. 568 ff.
Über *Ätherbildung aliphatischer Alkohole* vgl. unter Hydroxylgruppe.
Über *Acetalisierung von Aldehyden* siehe Ketongruppe 2. Bd. 432.

---

[1]) Herzig u. R. Kohn, M. 29, 295 (1908).
[2]) Zeisel und Fanto, Fr. 42, 551 (1903).
[3]) Erlenmeyer, A. 139, 224 (1866).

A. Einführung der Alkoxylgruppe in Phenole.

Zur Darstellung von Phenolalkyläthern finden Verwendung:

1. Halogenalkyle,	3. Dimethylsulfat,	5. Diazomethan,
2. Alkylschwefelsaure Salze,	4. p-Toluolsulfosäureester,	6. Alkohol und Salzsäure.

Über direkten Austausch von kernständigen Halogenatomen in aromatischen Verbindungen gegen Alkoxyl durch Einwirkung von alkoholischem Kali siehe Seite 609.

1. Die *klassische Methode zur Darstellung der Alkyläther ist lange Zeit die Verwendung der Halogenalkyle, insbesondere der Jodalkyle geblieben,* obzwar das in neuester Zeit vielfach in Anwendung gekommene Dimethylsulfat bereits von den Entdeckern des Jodmethyls, Dumas und Peligot, gleichzeitig mit diesem entdeckt, und seine Reaktionsfähigkeit erkannt worden war (Ann. chim. phys. 58, 32 (1835). Zur Ausführung der Ätherifizierung mit Halogenalkylen wird das Alkaliphenolat mit diesen in wäßriger oder alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt oder in geschlossenen Gefäßen erhitzt. Bei der Verwendung von Chloräthyl ist ein Zusatz von Jodkalium[1]) der Reaktion förderlich. In manchen Fällen wird man von der Löslichkeit einzelner Phenolate in Äther (z. B. Natriumphenolat) Gebrauch machen können.

Cahours hat 1851 zuerst gezeigt, daß aus Phenolkalium und Jodmethyl Anisol entsteht[2]), indem er beide im zugeschmolzenen Rohr auf 100—120° erhitzte.

An Stelle der Alkalisalze hat man auch die Silbersalze der Phenole angewandt, falls die ersteren nicht genügend leicht reagieren.

Zur Einführung mehrerer Methylgruppen empfiehlt sich mitunter die Verwendung von Silberoxyd[3]) an Stelle der fertigen Silbersalze.

2. Der *Ersatz des Jodmethyls durch alkylschwefelsaure Salze rührt von Gorup-Besanez*[4]) *her.* Doch ist dieses Verfahren, bei dem in geschlossenen Gefäßen gearbeitet wurde, weniger in Anwendung gekommen als es verdient, obgleich man auch im offenen Gefäß gut arbeiten kann[5]).

3. *Durch Dimethylsulfat.* Erst in jüngster Zeit ist das bisher nur schwierig zu bereitende Dimethylsulfat $SO_2\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3}$ eine technisch leicht zugängliche Verbindung[6]) geworden, die seit den Arbeiten von Ullmann und Wenner[7]) sich als ein vorzügliches Methylierungsmittel bewährt hat.

Es genügt gewöhnlich kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit ungefähr der berechneten Menge Dimethylsulfat (1 Mol.), um in den meisten Fällen fast quantitative Alkylierung zu bewirken. o- und p-Nitrophenol, die sich mit Jodmethyl nur unter Druck und unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen und selbst dann nur schwierig alkylieren lassen, geben mit Di-

---

[1]) Wohl, B. 39, 1951 (1906). [2]) Cahours, A. 78, 226 (1851).

[3]) C. u. H. Liebermann, B. 42, 1927 (1909).

[4]) Gorup-Besanez, A. 147, 248 (1868). [5]) Vgl. Graebe, A. 340, 205 (1905).

[6]) Darstellung des Dimethylsulfats; Claeson, B. 13, 1699; Journ. prakt. Chemie [2], 19, 244; Ullmann, A. 327, 105 (1903); D.R.P. 113239 (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation), D.R.P. 133542 (E. Merck), D.R.P. 193830. Betreffs der ersten technischen Darstellung vgl. Graebe, A. 340. 205 (1905).

[7]) Ullmann und Wenner, B. 33, 2476 (1900); A. 327, 104 (1903).

methylsulfat fast quantitativ die entsprechenden Nitroanisole. Die Konzentration der angewandten Lauge ist dabei nicht von wesentlichem Einfluß; starke Lauge (30—40 %ig) beschleunigt aber den Prozeß bedeutend.

Dioxybenzole liefern mit molekularen Mengen Dimethylsulfat ein Gemenge von Mono- und Dialkyläther neben wenig unverändertem Phenol; durch genügende Mengen von Dimethylsulfat erfolgt vollständige Methylierung.

Während nach diesem Verfahren immer nur eins der beiden Methyle in Wirkung tritt, kann man nach Graebe[1]) auch das zweite Methyl des Dimethylsulfats ausnutzen, wenn man das gebildete methylschwefelsaure Natrium auch noch zur Einwirkung bringt. Es verläuft dann die Methylierung in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen, von denen die erste rasch und bei niederer Temperatur erfolgt, während die zweite eine höhere Temperatur erfordert und längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Bildung von Anisol aus Phenol, bei der recht gut 2 Mol. Phenol durch 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert werden können, verläuft z. B. folgendermaßen:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot ONa + SO_2(OCH_3)_2 = C_6H_5 \cdot OCH_3 + SO_2\langle^{OCH_3}_{ONa}$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot ONa + SO_2\langle^{OCH_3}_{ONa} = C_6H_5 \cdot OCH_3 + Na_2SO_4.$$

Darstellung von Anisol. 21,1 g Phenol werden mit 4,5 g Ätznatron und 30—32 g Wasser gelöst, eine Viertelstunde mit 12,6 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt, unter Schütteln noch 4,65 g Ätznatron in 30 ccm Wasser zugegeben und während sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt. Ausbeute 19 g Anisol, entsprechend 88 % i. B. auf die beiden Methyle des Dimethylsulfats. Werden 9,4 g Phenol, 4 g Natronhydrat, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 25 g Wasser unter Rückfluß erhitzt, so bildet sich bei einstündigem Kochen 5,2 g, bei dreistündigem 7,5 und bei sechsstündigem 8,6 g Anisol.

Nach den Versuchen von Ullmann und Wenner liefern zehn Teile Dimethylsulfat 6,9 Teile Anisol, nach Graebe 15 Teile; dagegen verläuft die erstere Darstellung rascher und ist, auf Phenol berechnet, ergiebiger. Es wird im einzelnen Fall darauf ankommen, ob man am Oxyderivat oder am Dimethylsulfat sparen soll. Über Esterifizierung mit Dimethylsulfat vgl. Graebe, A. 340, 244.

Für die Methylierung von Oxyaldehyden sowie sonstigen alkaliempfindlichen Substanzen empfehlen Decker und Koch[2]) nach der bei der Darstellung von Veratrol aus Vanillin gemachten günstigen Erfahrung so zu verfahren, daß man die Substanz in etwas weniger als der berechneten Menge (90 %) Dimethylsulfat löst und zu der auf dem Wasserbad erhitzten Lösung die auf das Dimethylsulfat berechnete Menge Alkali in wäßriger Lösung in solcher Geschwindigkeit zutropfen läßt, daß niemals ein nennenswerter Betrag von freiem oder an das Phenolhydroxyl gebundenem Alkali im Reaktionsprodukt vorhanden ist. Wegen der größeren Löslichkeit der Salze empfiehlt sich die Anwendung von Kali statt Natron.

Beim Arbeiten mit Dimethylsulfat, namentlich beim Destillieren, ist große Vorsicht geboten; trotz des hohen Siedepunkts von 188° sind die Dämpfe sehr flüchtig und wirken beim Einatmen stark giftig. Man hüte sich deswegen auch Dimethylsulfat auf die Kleider und die Haut zu verschütten. Letztere soll es leicht resorbieren. Als Gegenmittel gegen die Vergiftungserscheinungen wird Natriumbikarbonat empfohlen. Hat man

---

[1]) Graebe, A. 340, 207.
[2]) Decker und Koch, B. 40, 4794 (1907).

durch Verschütten einen Gegenstand mit Dimethylsulfat verunreinigt, so wasche man mit verdünntem Alkali oder Ammoniak, welcher das Dimethylsulfat besonders leicht zerstört, oder auch mit Seifenwasser. Obgleich einige unerwartete tötliche Unfälle zu Anfang in der Industrie vorgekommen sind, ist bei der nötigen Vorsicht das Arbeiten mit Dimethylsulfat ungefährlich.

4. *Durch gewisse Arylsulfonsäure-ester.* Dieselben Vorzüge wie Dimethylsulfat zur Ausführung von Alkylierungen verschiedener Art besitzen verschiedene *Arylsulfosäureester*[1]), von denen aber als leicht zugänglich nur die Ester der p-Toluolsulfosäure in Betracht kommen. Man gewinnt sie aus dem als Abfallprodukt bei der Saccharinfabrikation wenigstens bis vor kurzem billig erhältlichem p-Toluolsulfochlorid durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen mit 1,5—2 Mol. Alkohol auf dem Wasserbade. Die Umsetzung mit den Phenolen erfolgt genau wie beim Dimethylsulfat durch kräftiges Schütteln der alkalischen Lösung mit dem Ester und schließliches Aufkochen der Lösung. Besonders wird sich die Verwendung des Äthylesters an Stelle des nicht leicht zugänglichen Diäthylsulfats empfehlen.

5. *Durch Diazomethan* $CH_2\langle{N \atop N}$ (v. Pechmann[2]). *Es eignet sich in besonders günstiger Weise auch für die Methylierung von Phenolen.* Die Reaktion nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot OH + CH_2\langle{N \atop N} = C_6H_5 \cdot OCH_3 + N_2$$

erfolgt bei Abwesenheit dritter Körper meist bei gewöhnlicher Temperatur und in der Regel mit quantitativem Verlauf. Sie eignet sich besonders bei Operationen in kleinstem Maßstab. Dagegen steht die große Giftigkeit, schwere Darstellung und Unbeständigkeit des Diazomethans seiner ausgedehnten Verwendung zu präparativen Zwecken hindernd entgegen.

Diazomethan verdrängt eine an Sauerstoff gebundene Acylgruppe unter Ersatz des Acyls durch Alkyl, dagegen nicht ein an Stickstoff gebundenes Acyl[3]); abweichend davon tritt diese Reaktion bei der Acetylsalizylsäure nicht ein, in Übereinstimmung damit, daß Salizylsäure durch Diazomethan ebenfalls nicht methyliert wird.

Über **Darstellung und Wirkungswert von Diazomethan** vgl. 2. Bd. 340.

Schwierigkeiten der Oxalkylierung.

Noch eine Reihe weiterer Beobachtungen zeigen, daß zu Karboxyl oder Karbonyl orthoständige Hydroxylgruppen der Verätherung einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen.

Salizylsäure liefert unter Bedingungen, die bei anderen Oxysäuren zur Äthersäure führen, nur den Säureester[4]). Nach Gräbe[5]) läßt sie sich jedoch sowohl mit methylschwefelsaurem Kali als auch mit Dimethylsulfat in einer Ausbeute von 60—75 % methylieren.

Wird 1 Mol. Para- oder 1 Mol. Metaoxybenzoesäure zusammen mit 1 Mol.

[1]) Ullmann u. Wenner, A. 327, 120 (1903).
[2]) v. Pechmann, B. 27, 1888 (1894); B. 28, 856 (1895).
[3]) Herzig u. Tichatschek, B. 39, 268 u. 1557 (1906).
[4]) Föhring, Dissert. Freiburg 1884; Herzig, B. 27, 2119 (1894).
[5]) Graebe, A. 340, 209 (1905).

Salizylsäure und 3 Mol. Ätznatron mit Dimethylsulfat geschüttelt, so wird ausschließlich die nichtorthosubstituierte Säure methyliert, die Salizylsäure dagegen fast vollständig unverändert wiedergewonnen, da kein Natrium in das sehr schwachsaure Phenolhydroxyl eintritt. Werden dagegen je 1 Mol. Para- und Metasäure mit 3 Mol. NaOH und Dimethylsulfat methyliert, so entsteht ein ungefähr aus gleichen Teilen zusammengesetztes Gemisch der beiden Methylsäuren.

Vollständig übereinstimmend damit wird Hydrochinonkarbonsäure mit 2 Mol. Alkali und Dimethylsulfat ausschließlich in den 5-Methyläther

(COOH, OH, CH_3O) verwandelt, dagegen liefert Protokatechusäure (COOH, OH, OH) unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch der beiden möglichen Monomethyläther, des Dimethyläthers und unveränderter Säure.

In allen diesen Fällen erfolgt auch eine Veresterung der Säure bis zu 15—20%. Den Diäther der Hydrochinonkarbonsäure erhält man neben größeren Mengen des 5-Methyläthers beim Schütteln mit $3^1/_2$ Mol. NaOH (10%) und 4 Mol. Dimethylsulfat und darauffolgendem $1^1/_2$stündigem Kochen am Rückflußkühler. Die beiden Säuren können durch Kalkmilch getrennt werden; das Ca-Salz des Dimethyläthers ist leicht löslich.

Auffallenderweise wird der Dimethyläther der Hydrochinonkarbonsäure durch Salzsäure so gespalten, daß sich neben Hydrochinonkarbonsäure nur der 5-Methyläther, aber nicht der 2-Methyläther vorfindet. Dieser wird ebenso leicht wieder gespalten, wie er sich schwer bildet. Hierin unterscheidet sich die Verbindung von den Säureestern, die nach der Regel von Meyer und Sudborough umso widerstandsfähiger sind, je mehr ihrer Bildung sterische Hindernisse entgegenstanden. Auch die Spaltung anderer diortho-substituierter Phenoläther durch siedende Jodwasserstoffsäure wird durch diese Substitution sterisch nicht behindert[1]).

Gallussäure, $C_6H_2 \cdot (OH)_3^{3,4,5}(COOH)^1$, läßt sich mit wesentlich gleichem Erfolg mit Jodalkyl[2]), Dimethylsulfat oder Diazomethan partiell alkylieren, mit überschüssigem Alkali (5 Mol.) und ebensoviel Dimethylsulfat in die Trimethylgallussäure[3]) überführen. Von den partiell methylierten Verbindungen konnte bisher der 3.5-Dimethyläther, die Syringasäure (OH, CH_3O, OCH_3, COOH) nicht isoliert werden; man gewinnt sie aber leicht aus der Trimethylgallussäure, da diese schon beim Erhitzen mit 48% Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad quantitativ an dem diorthosubstituierten Hydroxyl entmethyliert wird[4]).

Darstellung von Syringasäure. Auf 1 g Trimethylgallussäure nimmt man 3 ccm Bromwasserstoffsäure und erhitzt im kochenden Wasserbad zwei Stunden. Ausbeute 17 g fast reiner Säure aus 20 g Trimethylgallussäure, die nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 204° (korr.) zeigt. Die Säure zerfällt bei 240—260° in das 1-3-Dimethoxy-pyrogallol (OH, CH_3O, OCH_3)

---

[1]) D. R. Boyd, J. Ed. Pitman, Soc. 87, 1255 (1905); vgl. auch v. Pechmann, B. 31, 501 (1898).

[2]) Vgl. Graebe, A. 340, 217 (1905). [3]) Graebe, A. 340 217 (1905).

[4]) Graebe, Ann. 340, 220; s. auch B. 36, 215 (1903).

Als nicht alkylierbar haben sich auch verschiedene Hydroxylderivate des Flavons [1])

O
C—
CH
CO

erwiesen, aber immer nur ein der Karbonylgruppe im Benzolkern benachbartes Hydroxyl, während die übrigen im Molekül vorhandenen Hydroxyle sich leicht ätherifizieren lassen.

Auch in der Gruppe der Oxyanthrachinone entsteht bei der Methylierung des Alizarins nur der Alizarin-β-methyläther, bei den Trioxyderivaten Flavo- und Anthrapurpurin nur der Dimethyläther, bei den Tetraoxyanthrachinonen treten nur die in β-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen in Reaktion. Dieses Verhalten ist zur Ermittlung der relativen Stellung von Hydroxyl- und Karbonylgruppen zueinander bei den beiden Trioxy-methyl-anthrachinonen, dem Frangula- und Aloeemodin herangezogen worden, von denen ersteres mit Dimethylsulfat sehr leicht und fast quantitativ, letzteres aber nur sehr schwierig den Trimethyläther liefert [2]).

Neuerdings haben aber Herzig und Hofmann [3]) gezeigt, daß sich das Morin

O
OH · · OH
· OH OH
OH CO

und das ähnlich gebaute Querzetin durch einen großen Überschuß von Natronlauge und Dimethylsulfat vollständig zu den Pentamethyloderivaten methylieren lassen.

Bei den mehrwertigen Phenolen kann die Methylierung leicht unter Bindungswechsel zu C-substituierten Derivaten führen [4]). Die Ortho- und Parareihe der Dioxybenzole verhält sich normal, die Metadioxybenzole geben neben den echten Äthern zum Teil auch C-alkylierte Verbindungen, die sich von einer Mono- oder Diketoform ableiten. Ebenso verhalten sich von den dreiwertigen Phenolen die Verbindungen der vizinalen (Pyrogallol) und der asymmetrischen (Oxyhydrochinon-)Reihe; sie liefern echte und Pseudoäther nebeneinander. Die symmetrische (Phlorogluzin-)Reihe gibt nur Pseudoäther. Ihre Bildung veranschaulicht das Schema:

OH; H, H; OH, OH; H $+ 3\,JCH_3 + 3\,KOH =$ O; CH_3, H; H, CH_3; O, O; CH_3, H $+ 3\,JK + 3\,H_2O.$

[1]) Kostanecki, B. 26, 71, 2902 (1893); B. 28, 2309 (1895).
[2]) Oesterle, Tisza, Arch. d. Pharm. 246, 114, 435 (1908).
[3]) Herzig, Hofmann, B. 42, 155 (1909); vgl. auch Waliaschko, B. 42, 726 (1909).
[4]) Siehe Herzig u. Zeisel, M. 9, 217 u. 882 (1888); 16, 144, 735 (1884); 11, 291, 311, 413 (1890); 14, 376 (1893).

6. Durch Einleiten eines lebhaften, trocknen Salzsäurestroms in die methyl- oder äthylalkoholische Lösung bei 50—60° werden β-Naphtol zu 40%, α-Anthrol $C_6H_4\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_3 \cdot OH$ zu 70%, β-Anthrol fast quantitativ, 1-5- und 1-8-Anthradiol $C_{14}H_8(OH)_2$ zu 70—80% in die entsprechenden Alkyläther übergeführt. Phenol, Resorzin, Hydrochinon und Pyrogallol bleiben dagegen unverändert [1]).

Phlorogluzin und Phlorogluzinkarbonsäure geben mit alkoholischer Salzsäure Diäthylphlorogluzin [2]), Para-oxytriphenylkarbinol $(C_6H_5)_2 : C\langle{OH \atop C_6H_4 \cdot OH}$ den Diäthyläther, da sowohl das phenolische, wie das alkoholische Hydroxyl ätherifiziert werden [3]).

B. Einführung der Alkoxylgruppe in fettaromatische Verbindungen.

1. Die Aether fettaromatischer Alkohole werden aus ihren Halogenverbindungen dargestellt.

a) Die **Einführung eines aliphatischen Restes** geschieht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Alkoholat. So gibt das Benzylchlorid nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + CH_3OH + KOH = C_6H_5 \cdot CH_2OCH_3 + KCl + H_2O$$

bei zweistündigem Erhitzen mit vier Teilen 20%iger methylalkoholischer Kalilauge den Methyläther des Benzylalkohols [4]).

Ebenso sind in ihre Äther durch methyl-, äthyl- (und amyl-) alkoholisches Kali übergeführt worden: Chlor- und Nitrobenzylchlorid, m- und p-Xylylbromid [5]) $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2Br$, Kuminchlorid p-$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ [6]), m-Phenylbenzylbromid [7]) $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ — o- und m-Dibromxylol [8]) $C_6H_4(CH_2Br)_2$, p-Dichlorxylol [9]), — 1¹-Bromäthylbenzol [10]) $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$, 1³-Chlorpropylbenzol [11]) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ — das Bromid des Benzhydrols [12]) $(C_6H_5)_2 \cdot CHBr$ — das β-Bromstyrol [13]) $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$ und das Bromid des Zimtalkohols [14]) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$.

Bemerkung: Durch Substitution des aromatischen Kerns mit stark negativen Gruppen kann auch kernständiges Halogen unter Ätherbildung durch alkoholisches Kali austauschbar werden.

So liefert das 1. Chlor-2-4-dinitrobenzol [15]) die Alkyläther des 1-Oxy-2-4-dinitrobenzols, das Chloranil [16]) $C_6Cl_4O_2$ zwei isomere Dimethyläther der Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von o- und p-ständigen Nitrogruppen hat man bei dieser Reaktion auch den gegenseitigen Ersatz von im Kern

---

1) Liebermann u. Hagen, B. 15, 1427 (1882); Lampe, B. 42, 1415 (1909).
2) Will u. Albrecht, B. 17, 2106 (1884).
3) Bistricky u. Herbst, B. 35, 3134 (1902). 4) Sintenis, A. 161, 334 (1872).
5) Radizcewski u. Wispek, B. 15, 1747 (1882). 6) Errera, G. 14, 282 (1884).
7) Adam, A. ch. [6] 15, 245 (1888).
8) Leser, B. 17, 1825 (1884); Kipping, Soc. 53, 46 (1888).
9) Grimeaux, Bl. [2] 16, 193 (1871). 10) Thorpe, Z. 1871, 131.
11) Errera, G. 16, 314 (1886). 12) Friedel und Balsohn, Bl. 33, 339 (1880).
13) Erlenmeyer, B. 14, 1868 (1881); Stockmeyer, Diss. 1883, 41.
14) Beilstein, 3. Aufl., II, 1070. 15) Wilgerodt, Bd. 12, 763 (1879).
16) Kehrmann, J. pr. 40, 368 (1889); 43, 260 (1891).

bereits vorhandenen Alkoxylgruppen durch Natriumäthylat oder -methylat beobachtet[1]).

Das 1-Methoxy- (bez. 1-Äthoxy-) 3-chlor-2,4-dinitro- (oder 2,4,6-trinitro) benzol wird durch Kochen mit äthylalkoholischem $NaOC_2H_5$ (bez. methylalkoholischem $NaOCH_3$) in das 1,3-Diäthoxy (bez. 1,3-Dimethoxy-) -2,4-dinitro (oder 2,4,6-trinitro) -benzol verwandelt. Die Dimethyläther (bez. Diäthyläther) des 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitroresorzins, die Methyläther (bez. Äthyläther) der Pikrinsäure und des 2,4-Dinitrophenols geben ebenso die entsprechenden Äthyl- (bez. Methyl-) äther, dagegen der Dimethyläther des 3,5-Dinitrobrenzkatechins mit Natriumäthylat 1-Methoxy-2-äthoxy-3-5-dinitrobenzol.

Aus 2,3,4-Trinitro-1-methoxybenzol entsteht mit $NaOC_2H_5$ unter gleichzeitigem Ersatz einer Nitrogruppe durch Alkoxyl ein Gemisch von 2-4-Dinitro-1-methoxy-3-äthoxybenzol und 2-4-Dinitro-1,3-diäthoxybenzol.

b) Zur Einführung eines **aromatischen Restes** werden die Halogenverbindungen durch Erhitzen mit den trocknen Alkalisalzen der entsprechenden Phenole bei Gegenwart von Alkohol umgesetzt. Handelt es sich um stark negativ substituierte Phenole, so müssen deren Silbersalze mit dem entsprechenden Benzyljodid umgesetzt werden, da die Chloride auf die Phenolalkalisalze nicht mehr oder nur schwierig einwirken. (Vgl. dagegen oben Austauschbarkeit von kernständigem Halogen in negativ substituierten Benzolderivaten)[2]).

Benzylchlorid und Nitrobenzylchlorid setzen sich mit Phenol-, Nitrophenol- und Nitrokresolkalium leicht um:

$$\text{z. B. } C_6H_5 \cdot CH_2Cl + p \cdot NO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(OK) = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3.$$

Zur Einführung des Benzylrestes in Dinitrophenol, Dinitrokresol und Pikrinsäure oder des Nitrobenzylrestes in Dinitrophenol werden die Benzyljodide mit den Silbersalzen der Phenole gemischt und mäßig erwärmt.

c) Verbindungen, die gleichzeitig Phenol- und Alkoholhydroxyle enthalten, können schrittweise in Phenol- und Alkoholäther übergeführt werden.

Saligenin, $o \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CH_2OH$, gibt mit Kali und Methyljodid den Saligenin-methyläther[3]) $o \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3) \cdot CH_2OH$; p-Oxybenzylalkohol ebenso den Äther[4]) $p \cdot C_6H_4 \cdot (OCH_3) \cdot CH_2OH$. Das Chlorid des letzteren gibt mit alkoholischem Kali nach a) den Dimethyläther[5]) $p \cdot CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$.

2. Auffallend leicht läßt sich in gewissen Halogenverbindungen Halogen unmittelbar durch Einwirkung von Alkohol gegen Alkoxyl austauschen. Es gehören dazu vor allem die Pseudophenole von Zincke und von Auwers[6]), sowie die ihnen naheverwandten Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Phenoläther mit ungesättigter Seitenkette, deren Doppelbindung dem aromatischen Kern benachbart ist[7]), z. B. das Methylen-dioxy-styrol-

---

[1]) Blanksma, Chemisch Wekblad 6, 313; C. 1909, I, 1808.
[2]) Kumpf, A. 224, 139 (1884); Frische, A. 224, 143 (1884).
[3]) Canizzaro und Körner, B. 5, 436 (1872),
[4]) Biedermann, B. 19, 2376 (1886).
[5]) Canizzaro, A. 137, 246 (1866).
[6]) vgl. Auwers, B. 34, 4256—4267 (1901); B. 39, 3160—3181 (1906).
[7]) Vgl. P. Hoering, B. 37, 1542 (1904); 38, 3458, 3464, 3477 (1906); A. Werner, B. 39, 27 (1906).

dibromid[1] $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, das Isosafroldibromid $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, das α-Bromdihydroanethol[2] $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und das p-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon[3])

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5. \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \end{array}$$

Diese Halogenverbindungen, bei denen das zum aromatischen Kern benachbarte Halogenatom das reaktionsfähige ist, gehen beim Auflösen in Alkohol und kürzerem oder längerem Erwärmen, häufig aber schon in der Kälte, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in die entsprechenden Äther über, z. B. Isosafroldibromid in $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$.

Die Oxyverbindungen, die aus solchen reaktionsfähigen Halogenverbindungen durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl leicht erhalten werden, liefern beim Einleiten von Halogenwasserstoff in ihre alkoholische Lösung gleichfalls Äther, z. B. die Verbindung

$$\begin{array}{ccc} CH_2 \cdot OH & & CH_2 \cdot OCH_3 \\ CH_3 \quad\quad Br & & CH_3 \quad\quad Br \\ Br \quad\quad CH_3 & \text{den Äther} & Br \quad\quad CH_3 \\ OH & & OH \end{array}$$

Diese Ätherifizierung kann sogar, wie Auwers und Baum[4]) an demselben Beispiel zuerst beobachtet haben, durch Erhitzen mit Alkohol allein bewirkt werden.

Ähnlich leicht lassen sich, wahrscheinlich unter demselben Einfluß bestimmter Substituenten im aromatischen Kern, verschiedene, durch die Grignardsche Reaktion leicht zugängliche, sekundäre Karbinole z. B. die aus Piperonal und $JMgCH_3$ oder $JMgC_2H_5$ bereiteten Karbinole $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot R(R = CH_3$ oder $C_2H_5)$ schon durch Erwärmen mit Alkohol und einer geringen Menge Mineralsäure in die Äther $(CH_2O_2:)C_6H_3 \cdot CH(O\,Alkyl) \cdot R$ überführen. Tertiäre Karbinole, wie $C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (aus m-Kresotinsäureester $C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (OH) \cdot (COOR)$ und 3 Mol. $JMgCH_3$) verlieren unter gleichen Bedingungen ein Molekül Wasser und gehen in ungesättigte Verbindungen über[5]).

Eine Anzahl vereinzelter, in der Literatur verstreuter, noch nicht im Zusammenhang betrachteten Fälle von direkter Austauschbarkeit von Halogen gegen Alkoxyl durch Alkohol ist nachfolgend in vorwiegend chronologischer, voraussichtlich noch ergänzungsfähiger Aneinanderreihung zusammengestellt[6]):

Das Triphenylchlor- und Brommethan[7]), das o- und p-Nitrobenzylchlorid[8]), die Verbindung $C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 \cdot CH_2Br$[9]) (durch Bromieren von Acetoluidid), das Halogenkampherpinakonan $C_{10}H_{16}Cl — C_9H_{15}$[10]), das Bromdibenzylanthracen

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C \begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \text{———} \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$ [11])

[1]) Jowett und Barger, J. Ch. Soc. 20, 481 (1904).

[2]) Orndorff u. Morton, Am. 23, 183 (1900). [3]) Hertzka, M. 26, 227 (1905).

[4]) Auwers und Baum, B. 29, 2332, 2334 (1896). [5]) Unveröffentl. Beob.

[6]) Siehe die Zusammenstellung von Goldschmidt. M. 26, 227, Anm. (1905).

[7]) Hemilian, B. 7, 1208 (1874).

[8]) Erera, G. ch. It. 18, 232 (1881); vgl. Thiele und Dimroth, A. 305 108 (1899). [9]) Widmann, J. pr. Ch. 38, 285 (1881). [10]) Beckmann, A. 291, 6, 8 (1896).

[11]) Lippmann und Pollak, M. 23, 678 (1902); Lippmann und Fritsch, M. 25, 802 (1904).

das Phenylbromfluoren $C_6H_5 \cdot CBr\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right.$ [1]), das Isoamylanthronchlorid und -bromid $CO\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix} Br \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right.$ [2]), das Indendibromid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CHBr \end{matrix}\right\rangle CHBr$ [3]), das Oxytriphenylkarbinol [4]), das Oxymethylpthalimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle N \cdot CH_2OH$ aus Phtalimid und Formaldehyd [5]), das salzsaure Chloräthylamin $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ und Chloräthylmethylamin $HCl \cdot NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ [6]); ferner die Halogenmethylderivate, die aus aromatischen Oxykarbonsäuren, Oxyaldehyden, aus Halogen- und Nitrophenolen bei der Einwirkung von Chlormethylalkohol entstehen, z. B. aus Salizylsäure die Verbindung (Benzolring mit COOH, OH und $Cl\,CH_2$) [7]). Auch das Dibromid des Acetonylacetonharnstoffs (Ring: CO, N, NBr, CH_3C, $C<^{Br}_{CH}$, CH_2) und seine Dibenzalverbindung

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \text{ (Ring: CO, N, NBr, } CH_2\text{) } C<^{Br}_{CH : CH \cdot C_6H_5}$$ [8])

tauschen das an Kohlenstoff gebundene Halogen direkt gegen Alkohol aus.

IV. Spaltung und Eliminierung der Alkoxylgruppe.

1. Die Spaltung der Alkyläthergruppen (in Phenoläthern) kann mit Halogenwasserstoffsäuren, mit trocknem Aluminiumchlorid, mit Phosphoroxychlorid und überschüssigem Pyridin, ferner mit alkoholischem Kali bewirkt werden.

a) Die Spaltung mit Jodwasserstoff ist bereits S. 595 eingehend behandelt worden. Einen Fall der Spaltung mit 48 %iger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur siehe S. 607.

b) Mit konzentrierter HCl läßt sich durch Erhitzen unter Rückfluß das o-Methoxyacetophenon [9]) entmethylieren. Nach Stoermer [10]) werden viele Phenoläther durch Bromwasserstoffeisessig beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entalkyliert. Wesentlich ist nur, durch gegenseitige Lösung des Phenoläthers und der Bromwasserstoffsäure die Reaktion zu begünstigen. Eine Mischung von wäßriger, konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Eisessig wirkt deshalb günstiger als ein mit HBr gesättigter Eisessig. o-Methoxy-benzophenon $(CH_3O)\,C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, das mit konzentrierter HCl am Rückflußkühler nicht

---

[1]) Kliegl, B. 38, 289 (1905). [2]) Jüngemann, B. 38, 2868 (1905).
[3]) Kraemer und Spilker, B. 23, 3280 (1890); Spilker, B. 26, 1541 (1893).
[4]) Bistricky u. Herbst, B. 36, 3558, 3568 (1903).
[5]) Sachs, B. 31, 1225, 3230 (1898). [6]) Knorr u. Mayer, B. 38, 2868 (1905).
[7]) D.R.P. 113723, 113512, 114194, 120374, 132475, 136680 (Fr. Bayer & Co.).
[8]) Stark, B. 42, 709, 710 (1909).
[9]) Kostanecki u. Edelstein, B. 38, 1507 (1905).
[10]) Stoermer, B. 41, 321 (1908); siehe auch Semmler, B. 41 1773 (1908).

reagiert und im zugeschmolzenen Rohr bei 120° nur wenige Prozente Oxybenzophenon liefert, wird nach 1—1½stündigem Kochen in offenem Gefäß unter Rückfluß glatt entalkyliert, wenn man in der vierfachen Menge Eisessig löst und so viel Bromwasserstoffsäure (48%) zugibt, daß noch keine Ausfällung des Ketons eintritt.

c) Aluminiumchlorid ist von Gattermann und Hartmann[1]) als ausgezeichnetes Mittel zur Spaltung von Phenoläthern erkannt worden. Die Reaktion findet vermutlich in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$3\,C_6H_5\cdot OCH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3\,Al + 3\,CH_3Cl.$$

Zur Ausführung der Reaktion wird der Äther mit der ½—1½fachen Menge $AlCl_3$ ev. unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel kürzer oder länger erhitzt. Nach Thoms[2]) kann mit Aluminiumchlorid auch die Methylendioxygruppe aufgespalten werden.

d) Auger und Dupuis[3]) fanden bei ihrer Untersuchung über die Bildung von Guajakol-phosphorsäureestern, daß beim Erhitzen von Guajakol und Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Pyridin auf 120° größtenteils Spaltung in Chlormethyl und Brenzkatechin eintritt, ohne daß Bildung eines Brenzkatechinphosphates erfolgt.

e) Gegen alkoholisches Kali sind Phenoläther sehr beständig. Doch können selbst Anisol, Anethol und Phenetol durch 15stündiges Erhitzen mit der doppelte Gewichtsmenge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° aufgespalten werden[4]). Saure Substituenten im Kern begünstigen diese Spaltung. So wird Methylpikrat[5])[6]) $C_6H_2(NO_2)_3(OCH_3)$ schon durch Erwärmen mit alkoholischem Kali gespalten. Nitro-anissäure[7]) wird beim Erhitzen mit Wasserdampf auf 220° in Nitrophenol, Dinitro-anissäure[8]) ebenso bei 150° in Dinitrooxybenzoesäure, bei 170° in Dinitrophenol übergeführt.

2. Durch Einwirkung von Salpetersäure können in gewissen mehrwertigen Methoxyäthern Methoxylgruppen durch Oxydation eliminiert, mitunter auch durch eine Nitrogruppe ersetzt werden.

Aus Trimethylpyrogallol entsteht neben dem Nitroderivat $C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown (OCH_3)_3}$

das Chinon $C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown (OCH_3)_2}$ [9]).

Das Dihydroasaron[10]) (Benzolring I mit C_3H_7, OCH_3, CH_3O, OCH_3) gibt das Methoxy-propylchinon

---

[1]) Gattermann und Hartmann, B. 25, 3531 (1892); vgl. auch Auwers, B. 36, 3890, 3893 (1903).

[2]) Thoms, Arch. der Pharmazie 242, 85; C. 1904 I, 1007.

[3]) Auger und Dupuis, C. r. 144. 1151—53 (1908).

[4]) R. Stoermer u. Kahlert, B. 34, 1812 (1901).

[5]) Cahours, A. 69, 237 (1849). [6]) Salkowski, A. 174, 259 (1874).

[7]) Salkowski u. Rudolph, B. 10, 1254 (1877).

[8]) Salkowski, A. 153, 57. [9]) Will, B. 21, 602 (1888).

[10]) Thoms und Herzog, B. 36, 856 (1903).

1/163

C_3H_7 — O — II — O — OCH_3 und unter Verdrängung einer Methoxylgruppe durch eine Nitrogruppe das Nitroderivat: C_3H_7 — CH_3O — III — OCH_3 — NO_2.

Das aus dem Dihydromethyleugenol erhaltene Nitroderivat[1])

C_3H_7 — CH_3O — IV — $\cdot NO_2$ — OCH_3

liefert bei der Reduktion ein Amin, aus dem durch Diazotieren und Verkochen nicht das entsprechende Phenol, sondern das Chinon II entsteht.

Ein weiterer Fall leichter Oxydation einer Alkoxylgruppe ist die Bildung von Thymochinon-thymol-imid-äthyläther aus Dithymolyl-amin-diäthyläther[2]).

3. Eine Spaltung von Methoxyläthergruppen kann auch durch Erhitzen erfolgen. Infolgedessen geben die Kalziumsalze vieler aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation neben anderen Produkten auch den Ester der ursprünglichen Äthersäuren[3]).

Wie Pollak und Goldstein[4]) gefunden haben, entsteht aus der Nitrotrimethylgallussäure $(CH_3O)_3 \cdot NO_2 \cdot C_6H \cdot COOH$ bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum etwa zu $^1/_3$ des Ausgangsmaterials der Methylester der Trimethylgallussäure. Die Esterifizierung erfolgt hierbei durch Entalkylierung eines Teils des Materials beim Erhitzen. Die gleiche Erscheinung findet sich auch bei anderen methoxylhaltigen Säuren[5]). Nitrogruppen beschleunigen den Zerfall, sind aber nicht unbedingt erforderlich. Von mehreren vorhandenen Methoxylgruppen übt nur eine in Orthostellung zum Karboxyl befindliche (vgl. S. 606) einen besonders günstigen Einfluß auf den Verlauf dieser Reaktion aus. Diese nach dem Vorgang der Autoren als Alkylwanderung zu bezeichnen, dürfte nicht ganz zutreffend sein.

Nach G. Erera[6]) zerfällt der p-Chlorbenzyläthyläther in der Wärme in Chlorbenzaldehyd und Äthan. Nach Thoms[7]) zerfällt das Anisol bei der Zinkstaubdestillation im Sinne der bereits von Bamberger gegebenen Formulierung $C_xH_yO(C_nH_{2n+1}) = C_xH_yOH + C_nH_{2n}$. Es wurden erhalten Benzol, Diphenyl, Phenol und Äthylen.

4. Eine vollständige Eliminierung einer Methoxylgruppe aus methoxyl-

---

[1]) Thoms und Zernick, B. 36, 860 (1903).
[2]) Decker und Solanina, B. 35, 3218 (1902).
[3]) Goldschmiedt u. Herzig, M. 3, 126 (1882); siehe auch Heinrich, M. 14, 455 (1893) 15, 235 (1894); Arnstein M. 15, 295 (1894); Hübner M. 15, 720 (1894).
[4]) Pollak und Goldstein, A. 351, 161 (1907).
[5]) Pollak u. Feldscharek, M. 29, 139—155 (1908).
[6]) Erera, B. 21, R. 85 (1888).
[7]) Thoms, Arch. d. Pharm. 242, 95. C. 1904 I. 1005.

reichen Verbindungen bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol ist von Kostanecki und Lampe[1]) *sowie von Semmler*[2]) *beobachtet worden.*

Leuko-Trimethylgalloylkumaran

$$(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{}\rangle CH_2\cdot CH_2$$

liefert das 3′ 5′ Dimethoxy-p-Benzylkumaran

$$(CH_3O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CH_2.$$

Die Trimethylgallussäure verliert sogar zwei Methoxyle. Ist aber das Karboxyl durch einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest (z. B. im Elemicin) ersetzt, so tritt auch hier nur eine, die para-ständige Methoxylgruppe aus.

Durch Natriumamalgam wird der Acetolmethyläther $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OCH_3$ zu Aceton reduziert [3]).

5. Ein eigentümlicher Ersatz einer Äthoxylgruppe durch Wasserstoff erfolgt beim Erhitzen des p-Äthoxy-triphenyl-karbinol-äthyläthers mit Acetanhydrid, Essigsäure oder Acetylchlorid. Es bildet sich Äthoxy-triphenylmethan $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot (OC_2H_5)$ [4]). Der Dimethyläther liefert dagegen wie der Triphenylkarbinoläther das entsprechende Karbinol.

Anhang.

Aufspaltung der Methylendioxy-Gruppe $CH_2\langle{}^{O-}_{O-}$

In zahlreichen wichtigen ätherischen Ölen liegen Derivate des Brenzkatechinmethylenäthers $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4$ vor.

Die Aufspaltung der Methylendioxygruppe gelingt bei den verschiedenen Vertretern und ihren Abbauprodukten a) durch PCl_5; b) durch verdünnte Mineralsäuren; c) durch alkoholisches Kali; d) mit Aluminiumchlorid (2. Bd. 613).

Aufspaltung des Piperonals $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\cdot CHO$ zu Protokatechualdehyd[5]) $(OH)_2C_6H_3\cdot CHO$.

a) Piperonal wird durch gelindes Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5 (oder Thionlchlorid[6]) $SOCl_2$) in das Chlorid $(CH_2O_2 :) C_6H_3 \cdot CHCl_2$ (I) verwandelt. Es kann durch Destillation im

[1]) Kostanecki und Lampe, B. 41, 1327 (1908).
[2]) Semmlér, B. 41, 1774, 2556 (1908).
[3]) Erlenbach, A. 269, 28 (1892).
[4]) Bistricky und Herbst, B. 35, 3135; vgl. auch A. 227, 116, M. 22, 612, und B. 35, 1834.
[5]) Fittig und Remsen, A. 159, 148 (1871).
[6]) Barger, J. Chem. Soc. 93, 563 (1908); Hoering u. Baum, B. 41, 1917 (1908).

Vakuum rein isoliert werden. Aus (I) erhält man durch längeres Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5 bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung das Chlorid $(CCl_2O_2:)C_6H_3 \cdot CHCl_2$ (II), das gleichfalls durch Destillation im Vakuum von den Phosphorhalogenen getrennt und rein dargestellt werden kann. In der Kälte gibt (II) mit Wasser das Karbonat[1] $CO\langle O_2 \rangle C_6H_3 \cdot CHCl_2$ (III), das beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäure- und Salzsäureentwicklung in Protokatechualdehyd zerfällt. Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure[2]) kann III. noch in das Zwischenprodukt $CO\langle O_2 \rangle C_6H_3 - CHO$ (IV) verwandelt werden.

An Stelle des PCl_5 hat man auch **Chlor- oder Bromschwefel** verwendet[3]).

b) Eine direkte Aufspaltung des Piperonals zu Protokatechualdehyd wird durch sehr verdünnte Mineralsäuren oder durch saure Salze, besonders durch Natriumbisulfit, bei 180 bis 190° durch mehrstündiges Erhitzen erzielt[4]). Stärkere Säuren bewirken Zersetzung. (Vermeintliche Spaltung der CH_2O_2-Gruppe in elementaren Kohlenstoff!)[5]).

c) Alkoholisches Kali wirkt auf die Methylendioxygruppe viel leichter ein als auf die Methoxygruppe. Dabei addiert sich 1 Mol. Alkohol unter Bildung eines Alkoxyalkyläthers[6]); zur Ausführung der Reaktion erhitzt man mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholischem Kali oder besser Alkalialkoholat mehrere Stunden auf 160—180°. Aus Isosafrol entsteht dabei z. B. die Verbindung $(C_2H_5O \cdot CH_2O^1)(OH^2) \cdot C_6H_3 \cdot {}^5CH = CH - CH_3$.

---

[1]) Delange, Bull. Soc. Chim. [4] 3, 509 (1908).
[2]) Pauly, B. 40, 3096 (1908).
[3]) Schimmel & Co., D.R.P. 165727; Frdl. VIII, 1277.
[4]) Fritzsche & Co., D.R.P. 162822, 166358; Frdl. VIII, 1276.
[5]) Fittig und Remsen, A. 168, 97 (1873).
[6]) Ciamician und Silber, B. 25, 1471 (1892); C. Pommeranz, D.R.P. 122701, 123051; Frdl. VI, 1272.

Doppelte und dreifache Bindung

bearbeitet von

Prof. Dr. R. Stoermer in Rostock.

I. Olefine und ihre Derivate.

Einleitung.

Unter ungesättigten Verbindungen versteht man Körper, die ein gewisses Bestreben zeigen, Elemente oder Elementgruppen an das Molekül anzulagern, und drückt das gewöhnlich durch die Annahme einer doppelten (oder dreifachen) Bindung zwischen zwei Atomen des Komplexes aus. Diese Additionsfähigkeit der mehrfachen Kohlenstoffbindungen — nur von solchen ist im folgenden die Rede —, die an sich nur ein festeres Zusammenhalten der beiden doppelt (oder dreifach) gebundenen Atome erwarten ließen, wird durch die Baeyersche Spannungstheorie[1]) erklärt, wonach die gewaltsame Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen aus ihrer natürlichen Richtung eine gewisse Spannung erzeugt, die die Ursache der leichteren Aufspaltung dieses „zweigliedrigen Ringes" ist. Ein weiterer Erklärungsversuch liegt in der Theorie der Partialvalenzen vor[2]). **Die Anlagerungsreaktionen sind daher das wesentlichste Merkmal aller ungesättigten Verbindungen** und nehmen im vorliegenden Kapitel den breitesten Raum ein. Sie sind in folgenden Gruppen untergebracht, von denen einige (9, 18, 24) besondere Kapitel dieses Buches ausmachen.

---

[1]) Baeyer, B. 18, 2277 (1885). [2]) Thiele, A. 306, 87 (1899); 319, 129 (1901).

Auf die Darstellung ungesättigter Verbindungen wird im vorliegenden Kapitel nur eingegangen, soweit es sich dabei nicht um synthetische Methoden handelt, die durch Kondensationsreaktionen herbeigeführt werden (s. „Kondensation", 2. Bd. S. 327). Es werden daher nur die Methoden berücksichtigt, bei denen man, von gesättigten Verbindungen ausgehend, durch Abspaltungsreaktionen zu ungesättigten Körpern gleicher Kohlenstoffanzahl gelangen kann, Methoden also, mit deren Hilfe die doppelte Bindung innerhalb desselben Moleküls hergestellt wird. Sodann werden die Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen (B.) behandelt werden, die auf Grund einer Verschiebung der doppelten Bindung zustande kommen, soweit sie nicht schon im Rahmen der Bildungsweisen besprochen sind.

A. Darstellung ungesättigter Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe aus Halogenverbindungen.

Von den zahlreichen Darstellungsmethoden olefinischer Verbindungen kommen in erster Linie die Methoden durch **Abspaltung von Halogenwasserstoff und von Wasser** in Betracht, zu deren Ausführung die verschiedensten Mittel verwendbar sind. Für die Darstellung aus Halogenverbindungen (Brom- und Jodalkylen) bedient man sich meist des **alkoholischen Kalis,** und zwar besser des methylalkoholischen als des äthylalkoholischen, ein Verfahren, das besonders empfehlenswert ist, da hierbei weniger sekundäre Umlagerungen eintreten als bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen. Als Nebenreaktion ist öfter bei primären Alkyljodiden oder -bromiden eine reichliche Ätherbildung zu beobachten. So gibt das Heptylbromid wesentlich *Heptyläther* (vgl. unten S. 621)[1], und aus Allylbromid erhält man hauptsächlich *Allyläther* (I) neben nur wenig des erwarteten *Allens*[2]):

$$\text{I. } CH_2:CH\cdot CH_2Br + KOC_2H_5 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 + KBr$$
$$\text{II. } CH_2:CH\cdot CH_2Br + KOC_2H_5 = CH_2:C:CH_2 + KBr + HOC_2H_5$$

Bei hydroaromatischen Halogenverbindungen bedient man sich gern, um Nebenprodukte zu vermeiden, des **Anilins** (Dimethylanilins, Chinolins), so z. B. um *Dipenten* aus Dipentendichlorhydrat zu gewinnen[3]). Statt durch Basen kann man hier auch sehr gut Halogenwasserstoff mit Hilfe

[1]) Welt, B. 30, 1495 (1897).
[2]) Vaubel, B. 24, 1685 (1891).
[3]) Wallach, A. 227, 286ff. (1885); 245, 196 (1888); B. 40, 603 (1907); Crossley, Soc. 85, 1403 (1904).

von **Natriumacetat** abspalten, und zwar durch Erhitzen in Eisessiglösung. So gewinnt man z. B. *Sylvestren* aus dem Dichlorhydrat, Kamphen u. a.[1]).

$$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl \rightarrow C_{10}H_{16}$$

Bei tertiären Chloriden ist zur Abspaltung des Halogenwasserstoffs vielfach **Pyridin** angewandt worden[2]). Halogenalkyle können auch durch Erhitzen mit wasserfreiem **Bleioxyd** auf 220—225° in Olefine übergeführt werden. Isoamyljodid gibt dabei 65% Amylen, und zwar fast absolut reines *Trimethyläthylen* $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_3$, während mit alkoholischem Kali normal *Isopropyläthylen* $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$ entsteht[3]). Isobutyljodid liefert neben *Isobutylen* $(CH_3)_2C:CH_2$ auch *β-Butylen*[4]) $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

Auch aus β-gebromten Säuren entstehen häufig sehr glatt, und zwar schon beim Erwärmen mit **Sodalösung,** ungesättigte Verbindungen. Bromhydrotiglinsäure liefert so reines *β-Butylen*[5]):

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot COONa = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3 + CO_2 + NaBr$$

und *ω-Bromstyrol* erhält man am bequemsten durch Zersetzen des Zimtsäuredibromids mit Soda[6]) oder mit **Natriumacetat**[7]):

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COONa = C_6H_5 \cdot CH:CHBr + NaBr + CO_2$$

Über die Gewinnung von Olefinen aus Olefindibromiden und von Diolefinen aus Diolefintetrabromiden vgl. 2. Bd. 201 (Red. Gruppe XV. 2).

2. Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen.

Zur Gewinnung von Olefinen aus Alkoholen bedient man sich als wasserentziehender Mittel hauptsächlich des **Chlorzinks** oder der **konzentrierten Schwefelsäure,** ein Verfahren, das besonders für die Anfangsglieder das in den Laboratorien übliche ist (*Äthylen*darstellung), während bei den höheren Homologen häufig Gemische entstehen, ja hierbei sogar Radikalverschiebungen stattfinden. Isobutylalkohol $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$ liefert bei der Einwirkung von Schwefelsäure ein Gemisch von $^2/_3$ *Isobutylen* $(CH_3)_2 \cdot C:CH_2$ und $^1/_3$ *β-Butylen* $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$[8]).

Eine Trennung wird bewirkt, wenn man das Gas verflüssigt mit Schwefelsäure (1 : 1) schüttelt, wobei Isobutylen gelöst, β-Butylen nicht aufgenommen wird.

Eine Verschiebung der Doppelbindung wird z. B. beobachtet beim Behandeln des gewöhnlichen Gärungsamylalkohols mit Chlorzink, indem aus primär entstehendem Isopropyläthylen *Trimethyläthylen* gebildet wird:

$$(CH_3)_2\,CH \cdot CH:CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,C:CH \cdot CH_3.$$

Da bei der genannten Reaktion neben unsymmetrischem *Methyläthyläthylen* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$ (aus dem optisch aktiven Anteil des Gärungsamylalkohols) auch ein *Amylen mit normaler Kette* entsteht, so findet hierbei zugleich eine Radikalverschiebung statt[9]).

Eine Isomerisierung der Olefine kann durch aufeinanderfolgende Anlagerung und Wiederabspaltung von

[1]) Wallach, A. 239, 3, 6, 27 (1887); Semmler u. Ascher, B. 42, 2358 (1909).
[2]) Klages, B. 35, 2633 (1902).
[3]) Eltekow, B. 11, 414 (1878).
[4]) Eltekow, B. 13, 2404 (1880).
[5]) Pagenstecher, A. 195, 112 (1879).
[6]) Nef, A. 308, 267 (1899).
[7]) Straus, B. 42, 2878 (1909).
[8]) Konowalow, B. 13, 2395 (1880).
[9]) Kondakow, C. 1893, I, 383.

Halogenwasserstoff bez. Wasser bewirkt werden, insofern als sich bei der Addition von Jodwasserstoff z. B. das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom anlagert und bei der Abspaltung der Wasserstoff dem wasserstoffärmsten Kohlenstoff entnommen wird[1] (Saytzewsche Regel). So liefert Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2$ das Jodid $(CH_3)_2CH \cdot CHJ \cdot CH_3$ und dies bei der Abspaltung von Jodwasserstoff gewöhnliches Fuselölamylen[2] $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$.

Die genannte Regel von Saytzew verläuft aber keineswegs ohne Ausnahme, sondern sie bestimmt nur die Hauptrichtung der Abspaltung; denn zu einem kleinen Betrage wird der Wasserstoff auch wasserstoffreicheren Gruppen entzogen. So gibt t-Amyljodid (I) mit alkoholischem Kali hauptsächlich *Trimethyläthylen* (II), daneben aber auch noch ca. 6 % *Methyläthyläthylen* (III)[3]:

$$\text{I } (CH_3)_2CJ \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow \text{II } (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + \text{III } CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Behandelt man Nonylmethylkarbinol $C_8H_{17} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ mit wasserabspaltenden Mitteln (60 %iger Schwefelsäure), so besteht das erhaltene Olefin zu 4 % aus einem *Undezylen* $CH_2 : CH \cdot C_9H_{19}$, der Rest ist das normal gebildete *Oktylmethyläthylen*[4] $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{17}$.

An Stelle der obengenannten Agentien ist für die Darstellung von Olefinen aus Alkoholen auch **sirupöse Phosphorsäure** empfohlen worden, in die man, unter Erhitzen auf 200—220°, den Alkohol (Äthyl-, Propylalkohol) eintropfen läßt, wobei in guter Ausbeute die betreffenden niederen Olefine entstehen[5]. Das Verfahren dürfte dem von Beilstein und Wiegand[6] für Propylen empfohlenen — Verwendung von **Phosphorpentoxyd** — vorzuziehen sein.

Bei der Wasserabspaltung aus $\alpha\alpha$-Dialkyl-β-ketonalkoholen durch Phosphorpentoxyd können Radikalverschiebungen eintreten[7]:

$$CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5.$$

Um Isomerisationen leicht veränderlicher Alkohole (z. B. der Terpenreihe) vorzubeugen, ist die Verwendung schwacher organischer Säuren, z. B. der **Oxalsäure** oder der **Ameisensäure,** angezeigt[8]. So geht das Terpineol $C_{10}H_{17} \cdot OH$ (Schmp. 35°) beim Kochen mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung hauptsächlich in *Terpinolen* $C_{10}H_{16}$ über, während dies durch Schwefelsäure zu *Terpinen* isomerisiert wird. **Wasserfreie Oxalsäure** ist von M. Saytzew jun.[9] beim Triäthylkarbinol zur Wasserabspaltung angewandt worden und später von Zelinsky und Zelikow[10] mit gutem Erfolg bei zyklischen Alkoholen. Auch **Kaliumbisulfat** ist hier mit Vorteil anwendbar. Terpineol gibt damit bei 180—190° als Hauptprodukt *Dipenten*[11], Borneol *Kamphen*[12].

---

[1] Saytzew, A. 179, 300 (1875). [2] Flawitzky, B. 8, 264 (1875).
[3] Wagner, B. 21, 1234 (1888); 27, 1636 Anm. 2 (1894).
[4] Thoms und Mannich, B. 36, 2544 (1903).
[5] Newth, P. Ch. S. 17, 147 (1901); C. 1901, II, 177.
[6] Beilstein und Wiegand, B. 15, 1498 (1882).
[7] Blaise und Herman, C. r. 146, 1326 (1908).
[8] Wallach, A. 275, 106 (1893); 291, 361 (1896); 356, 243 (1907).
[9] M. Saytzew, J. pr. 57, 38 (1898).
[10] Zelinsky und Zelikow, B. 34, 3249 (1901).
[11] Wallach, A. 275, 104 (1893). [12] Wallach, A. 230, 239 (1886).

Aus zahlreichen tertiären Alkoholen, die nach Grignard leicht darstellbar sind, läßt sich durch einen Überschuß des **Grignardschen Reagens** in glatter Weise Wasser abspalten, wenn man diesen von vornherein bei der Synthese anwendet. Man destilliert zu diesem Zweck den Äther von der Magnesiumverbindung ab und erhitzt das Reaktionsgemisch dann auf 100° oder höher, wobei oft ausschließlich das zugehörige Äthylen entsteht. So erhält man z. B. aus Acetophenon und 2 Mol. Magnesiumjodmethyl *Methovinylbenzol* [1]) $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$.

Für die Darstellung höhermolekularer Olefine empfiehlt es sich, den Alkohol zunächst durch Behandeln mit Palmitinsäurechlorid in den Palmitinsäureester überzuführen und diesen bei einem Drucke von 500—600 mm zu destillieren, wobei er glatt zerfällt [2]):

$$\underset{\text{Palmitinsäuredodezylester}}{C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{21}} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{15}H_{31} \cdot COOH} + \underset{\text{Dodezylen}}{CH_2:CH \cdot C_{10}H_{21}}.$$

Auch für niedere Olefine verdient das Verfahren zuweilen den Vorzug, z. B. für das *Heptylen,* da Heptylbromid mit alkoholischem Kali wesentlich *Heptyläther* bildet [3]).

Beim Vergleich der Alkohole hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sie Wasser abspalten, zeigt sich, daß von allen Alkoholen am meisten die tertiären zur Abspaltung von Wasser neigen, so daß Olefine daraus bei Operationen entstehen, bei denen Derivate der Alkohole erwartet werden. So bilden sich bei der Einwirkung von **Eisessig** auf tertiäre Alkohole bei 154° hauptsächlich *Olefine,* z. B. *Isobutylen* aus Trimethylkarbinol u. a. [4]). Erhitzt man ferner z. B. den Alkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{C}(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ mit **Acetanhydrid und etwas Chlorzink,** so entsteht nicht der Ester, sondern das *Oktylen* [5]) $CH_3 \cdot CH:\underset{\displaystyle C_2H_5}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Ähnlich mit **Acetanhydrid** und **konz. Schwefelsäure** [6]).

Für gewisse ungesättigte Verbindungen der Terpenreihe scheint besonders ein von Tschugaeff [7]) aufgefundenes Verfahren empfehlenswert, das gestattet, aus den Alkoholen ohne Umlagerungen ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Man führt zunächst den Alkohol (z. B. Menthol) durch Behandeln mit Natrium in Toluollösung in das Natriumsalz und dies durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff in das *Xanthogenat* über. Der durch Einwirkung von Jodmethyl daraus gewonnene Methylester liefert bei der trocknen Destillation glatt den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff neben Kohlenoxysulfid und Methylmerkaptan:

$$\underset{\text{Menthylxanthogensäuremethylester}}{C_{10}H_{19}O \cdot CS \cdot SCH_3} = COS + CH_3SH + \underset{\text{Menthen}}{C_{10}H_{18}}.$$

Die Xanthogenate primärer und sekundärer Alkohole sind beständig und isolierbar, die der tertiären zerfallen sofort. (Unterscheidung!) [8]) Vgl. auch unter Hydroxylgruppe.

Über Wasserabspaltung mittels Katalysatoren vgl. 2. Bd., 289.

3. Kohlenwasserstoffe aus Aminen.

Eine weitere Methode zur Gewinnung olefinischer Verbindungen besteht in der Zersetzung von primären Aminen durch salpetrige Säure.

---

[1]) Klages, B. 35, 2640 (1902). [2]) Krafft, B. 16, 3020 (1883).
[3]) Welt, B. 30, 1495 (1897). [4]) Menschutkin, A. 197, 204 (1879).
[5]) Masson, C. r. 132, 483 (1901). [6]) Henry, C. r. 144, 552 (1907); 147, 1260 (1908).
[7]) Tschugaeff, B. 32, 3332 (1899). [8]) Gandurin, B. 41, 4359 (1908).

Erhitzt man ein Salz eines primären Amins mit Natriumnitrit, so entsteht neben dem zu erwartenden Alkohol auch eine reichliche Menge des Olefins [1]):

$$C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + NOOH = C_2H_5 \cdot CH : CH_2 + N_2 + 2\,H_2O.$$

Noch glatter vollzieht sich die Bildung ungesättigter Verbindungen bei der trocknen Destillation der Aminsalze, besonders der Chlorhydrate u. a. Salze. So liefert Dihydrokarvylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ *Terpinen* [2]) $C_{10}H_{16}$, Thujylamin *Thujen* [3]). Salzsaures Hydrindamin gibt glatt *Inden* und das analog konstituierte Kumaranamin ebenso glatt *Kumaron* [4]):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot NH_2}\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH}\rangle CH; \quad C_6H_4\langle{}^{O}_{CH \cdot NH_2}\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle CH$$

Inden Kumaron

Auch die Phosphate sind gut verwendbar. Das Salz des vollständig gesättigten 1,3-Diaminomethylzyklohexans wird mit einer Ausbeute von 50% in $\Delta^{1,3}$*Dihydrotoluol* umgewandelt [5]):

(Formelbild: Ring mit CH_3, NH_2, H_2, H_2, H_2, $H \cdot NH_2$, H_2 → Ring mit CH_3, H_2, H_2 und Doppelbindungen)

Mit den Phosphaten vollzieht sich der analoge Vorgang auch in offnen Ketten [6]).

4. Darstellung von ungesättigten Säuren aus Halogen-, Oxy- und Aminosäuren.

Gerade wie die olefinischen Kohlenwasserstoffe, so entstehen auch die ungesättigten Säuren aus Oxy- oder Halogenfettsäuren, doch sind je nach der Entfernung der betreffenden Gruppe vom Karboxyl deutliche Unterschiede vorhanden.

α-Halogenfettsäuren liefern mit **Alkali** in erster Linie α-Oxysäuren; ist aber das α-Kohlenstoffatom tertiär, so gelingt die Bildung ungesättigter Säuren. α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot COOH$ liefert mit 4 Mol. 25%iger Natronlauge 75% Methakrylsäure [7]) $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH$. Besser als Alkali eignet sich **Chinolin** [8]) und noch besser **Diäthylanilin**, womit α-Bromvaleriansäureester leicht *Aethylakrylsäureester* gibt usf. [9]).

Indessen treten hierbei zum Teil Verschiebungen der Doppelbindungen nach rückwärts auf, wahrscheinlich durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff [10]):

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOR$$
$$\rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOR.$$

---

[1]) V. Meyer, B. 9, 529, 535 (1876); 10, 130 (1877). [2]) Wallach, A. 275, 125 (1893).
[3]) Semmler, B. 25, 3345 (1892); Wallach, A. 286, 99 (1895).
[4]) Kipping und Hall, Soc. 77, 469 (1900); Stoermer und König, B. 39, 498 (1906). [5]) Harries und Antoni, A. 328, 88 (1903).
[6]) Harries und de Osa, B. 36, 2997 (1903).
[7]) Lossen und Gerlach, A. 342, 157 (1905); vgl. Engelhorn, A. 200, 68 (1880) und Bischoff, B. 24, 1041 (1891). [8]) Weinig, A. 280, 252 (1894).
[9]) Crossley und Le Sueur, Soc. 75, 161 (1899).
[10]) Rupe, Ronus und Lotz, B. 35, 4265 (1902).

Die α-Oxysäuren mit normaler Kette liefern beim Erhitzen kaum ungesättigte Säuren, hauptsächlich Laktide und Aldehyde (vgl. Oxydationen, Gruppe XVI, 7 [S. 90], oxydativer Abbau), doch gehen ihre Nitrile durch **Phosphorpentoxyd** leicht in ungesättigte Nitrile über [1]).

Dagegen werden α-Oxysäuren mit tertiärem Kohlenstoff beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in *Akrylsäuren* übergeführt, um so leichter, je größer das Molekulargewicht und je länger die Seitenkette ist [2]).

α-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH$ gibt 13 % *Methakrylsäure* $CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH$, α-Oxy-α-methylbuttersäure $(C_2H_5)(CH_3) \cdot C(OH) \cdot COOH$ 18 % *Tiglinsäure* und 17 % *Angelikasäure* $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, α-Oxy-α-äthylbuttersäure $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot COOH$ 55 % *α-Äthyl-β-methylakrylsäure* $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOH$.

Die **Unterscheidung der isomeren ungesättigten Säuren** und ihre Trennung gründet sich auf ihr verschiedenes Verhalten gegen kochende verdünnte Schwefelsäure (gleiche Volumina konzentrierte Säure (1,84) und Wasser), wodurch $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren glatt in (sodaunlösliche) *Laktone* verwandelt werden, $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren unverändert bleiben [3]). In der aromatischen Reihe geht dieser Vorgang nicht so glatt vor sich [4]). Manche fette $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren werden durch Schwefelsäure nicht in Laktone, sondern in $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren umgelagert, so die Vinylessigsäure in Krotonsäure [5]):

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Eine weitere Unterscheidung und Trennung s. S. 639.

Die β-Halogenfettsäuren spalten besonders leicht Halogenwasserstoff ab. β-Bromisobuttersäure liefert mit **Barythydrat** quantitativ *Methakrylsäure* [6]).

$$CH_3 \cdot (CH_2Br)\,CH \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot (CH_2 :)\,C \cdot COOH,$$

Bromhydrotiglinsäure schon beim Kochen mit Wasser *Tiglinsäure*, während mit Soda Butylen entsteht (s. o.) [7]). Die Zitrabrombrenzweinsäuren (Alkylbromäthylenbernsteinsäuren) liefern aber beim Kochen mit **Sodalösung** glatt ungesättigte Säuren [8]):

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CBr \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot COOH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Die β-Bromsäuren mit normaler Kette liefern beim Kochen mit Wasser als Hauptprodukt β-Oxysäuren, daneben in geringerer Menge $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren, in größerer Menge $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren.

β-Bromvaleriansäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ gibt 56,3 % *β-Oxyvaleriansäure*, 11,1 % *α-β-Pentensäure*, 10 % *β-γ-Pentensäure* [9]).

Die β-Oxysäuren liefern bei der **trocknen Destillation** in der Hauptsache *α-β-ungesättigte Säuren*, in geringerer Menge $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren. Auch durch Kochen mit 10 %iger Natronlauge wird der gleiche Vorgang teilweise bewirkt [10]). Die Ester der β-Oxysäuren, so z. B. die leicht zugänglichen α-Alkyl- oder -Dialkylhydrakrylsäureester liefern beim Erhitzen mit der halben Menge

---

1) Henry, C. 1898, II, 662.
2) Blaise und Bagard, A. ch. [8] 11, 111, 141 (1907).
3) Fittig, A. 283, 51 (1894). 4) Fittig, B. 27, 2668 (1894).
5) Fichter und Sonneborn, B. 35, 940 (1902).
6) Engelhorn, A. 200, 68 (1880).
7) Pagenstecher, A. 195, 116 (1879).
8) Fittig, A. 188, 80 (1877); Ssemenoff, C. 1899, I, 1070.
9) Fittig, A. 283, 61 (1894); Mackenzie, A. 283, 93 (1894).
10) Fittig, A. 283, 59, 60 (1894); Spencer, A. 283, 78, 79 (1894).

Phosphorpentoxyd in Benzollösung in ziemlich guter Ausbeute *$\Delta^{\alpha,\beta}$-Fettsäureester* [1]: $CH_2OH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR \rightarrow CH_2 : C(C_2H_5) \cdot COOR$.
α-Äthyl-hydrakrylsäureester α-Äthyl-akrylsäureester

Ist bei der Abspaltung von Wasser aus β-Oxysäuren die Bildung von stereoisomeren Äthylenderivaten vorherzusehen, so müssen starke Säuren unter Umständen — wegen ihrer umlagernden Wirkung — vermieden werden. In solchen Fällen empfiehlt sich ein Gemisch von **Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid,** mit dessen Hilfe z. B. die stereoisomeren Anisylzimtsäuren

$$C_6H_5(C_6H_4OCH_3)C : CH \cdot COOH$$

aus Phenyl-anisyl-hydrakrylsäureester $C_6H_5(C_6H_4OCH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOR$ darstellbar sind [2].

Verschiedene Mittel können bei derselben Substanz zu verschiedenen ungesättigten Verbindungen führen. So liefert **Kaliumbisulfat** oder **Phosphorpentoxid** aus der Zyklohexanolessigsäure im wesentlichen Δ^1-Zyklohexenessigsäure

$$C_6H_{10}(OH)(CH_2 \cdot COOH) \rightarrow C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

während Acetanhydrid hauptsächlich $\Delta^{1(7)}$-Zyklohexenessigsäure gibt [3]):

$$C_6H_{10} = CH \cdot COOH.$$

Auch aus β-Aminosäuren entstehen unter bestimmten Bedingungen ungesättigte Säuren, nämlich beim Behandeln mit überschüssigem **Jodmethyl und Alkali.** Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid gibt so z. B. unter Abspaltung von $N(CH_3)_4J$ *Dimethylfumarsäure* [4]):

$$\underset{CH_3\ CH_3}{COOH \cdot CH \cdot C(NH_2) \cdot COOH} \longrightarrow \underset{CH_3\ CH_3}{COOH \cdot C : C \cdot COOH}$$

Auch mit **salpetriger Säure** liefern Aminosäuren zuweilen glatt olefinische Säuren, ε-Aminokapronsäure ist so in *β-Allylpropionsäure* umgewandelt worden [5]):

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(CH_2)_3 \cdot COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH.$$

γ-Oxy- wie γ-Halogenfettsäuren bilden keine ungesättigten Säuren. Hinsichtlich der Gewinnung ungesättigter Säuren aus Dihalogenfettsäuren durch Halogenentziehung (s. Redukt., Gr. XV, 2, 2. Bd. 202, 203).

5. Darstellung ungesättigter Acetale, Ketone usw.

In analoger Weise wie bei Halogen- und Oxysäuren lassen sich auch bei halogenierten Acetalen, Oxyaldehyden, basischen Karbinolen Abspaltungen bewirken. So liefert z. B. β-Chlorpropionacetal beim Erhitzen mit festem Ätzkali leicht *Akroleinacetal* [6]), Aldol liefert bei vorsichtiger trockner Destillation *Krotonaldehyd* [7]) (neue bequeme Darstellung), β-Chloräthylmethylketon $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ beim Behandeln mit Diäthylanilin *Vinylmethylketon* [8]). Zur Abspaltung von Wasser aus β-Oxyketonen wird am besten wäßrige **Kalilauge** verwandt [9]).

[1]) Blaise und Luttringer, Bl. [3] 33, 635, 760 (1905); Blaise und Courtot, C. r. 141, 724 (1905); Courtot, Bl. [3] 35, 111, 217 (1906). [2]) R. Stoermer u. E. Friderici, B. 41, 325 (1908). [3]) Wallach, A. 365, 257 (1909). [4]) Molinari, B. 33, 1408 (1900); Willstätter, B. 35, 591 (1902). [5]) Wallach, A. 312, 190 (1900). [6]) Wohl, B. 31, 1798 (1898). [7]) Grignard u. Reif, Bl. [4] 1, 114 (1907); C. 1907, I, 1400. [8]) Blaise u. Maire, Bl. [4] 3, 265 (1908). [9]) Blaise u. Maire, A. ch. [8] 15, 556 (1908).

B. Isomerisation ungesättigter Verbindungen.

Umwandlungen ungesättigter Verbindungen in Isomere können außer nach den schon bei der Darstellung (S. 619 u. 620, 622) besprochenen Methoden auch noch auf verschiedenen anderen Wegen herbeigeführt werden. So beim Durchleiten von Olefinen durch stark erhitzte Glasröhren, und zwar besonders leicht, wenn das Rohr mit **Aluminiumoxyd** gefüllt ist. Aus Isopropyläthylen entsteht bei 525—535° bis zu 80% *Trimethyläthylen* („Kontaktisomerisation")[1].

$$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$$

Während **Natronlauge** bei den ungesättigten Säuren eine Verschiebung der Doppelbindung von β-γ nach α-β herbeiführt (Genaueres s. unten: 5. Anlagerung von Wasser), kann durch konzentrierte oder 80%ige **Schwefelsäure** bei verzweigten Ketten eine Verschiebung in umgekehrter Richtung bewerkstelligt werden[2].

Man trägt zu diesem Zwecke die ungesättigte Säure tropfenweise in die sechs- bis zehnfache Menge auf 0° abgekühlter Säure ein, erhitzt dann einige Stunden auf dem Wasserbade, gießt auf Eis, schüttelt mit Äther aus und behandelt die ätherische Lösung mit Bikarbonat, wobei etwa gebildetes Lakton im Äther bleibt.

Bei den untersuchten α-Alkyl-akrylsäuren wandert im allgemeinen zunächst die Δ-Bindung in die längste Kette:

$$\underset{\alpha\text{-Äthyl-akrylsäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Tiglinsäure}}{CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH},$$

dann aber findet, wenn das γ-Kohlenstoffatom sekundär ist, auch Verschiebung und nach Anlagerung von Wasser Laktonbildung statt:

$$\underset{\alpha\text{-Propyl-akrylsäure}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Methyl-}\beta\text{-}\gamma\text{-Pentensäure}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Methyl-valerolakton}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}}$$

Neben Laktonen bilden sich auch noch durch eine andere Reaktion *Ketone*.

Die aliphatischen Allylketone und β,γ- ungesättigten zyklischen Ketone werden außerordentlich leicht, schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen mit Säuren, wie Schwefelsäure, in die isomeren $\Delta^{\alpha,\beta}$-Ketone umgelagert. Halogenwasserstoffsäuren bewirken diese Umlagerung noch bei — 80°[3]):

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$$

Ganz analog wird Isopulegon, aber durch alkoholische Barytlauge, zu *Pulegon* umgelagert[4]):

[Ring formula: Isopulegon (six-membered ring with —CH_3, :O, and $CH_3 \cdot C : CH_2$) ⟶ Pulegon (six-membered ring with —CH_3, :O, and $CH_3 \cdot \overset{..}{C} \cdot CH_3$)]

Besonders häufig finden Isomerisationen in der Terpenreihe statt, und zwar unter dem Einfluß von **Mineralsäuren** oft schon in der Kälte.

[1]) Ipatiew, B. 36, 2006 (1903).

[2]) Blaise und Luttringer, C. r. 140, 148 (1905); Bl. [3] 33, 816 (1905).

[3]) Blaise, C. r. 138, 636 (1904); Auwers u. Hessenland, B. 41, 1808 (1908); Wallach, A. 359, 278 (1908).

[4]) Tiemann und Schmidt, B. 30, 29 (1897); Harries und Roeder, B. 32, 3371 (1899).

Als wichtigste Gesetzmäßigkeit auf diesem Gebiete scheint festzustehen, daß die Doppelbindungen, seien sie semizyklisch oder in der Seitenkette befindlich, in Berührung mit verdünnten Säuren in den Kern wandern. So geht z. B. Terpinolen (I) in *Terpinen* (II) über[1], und ebenso Dipenten (III)[2] (wie auch Pinen):

CH_3 — I — $C(CH_3)_2$ ⟶ CH_3 — II — $CH(CH_3)_2$ ⟵ III — CH_3 — $CH_3 \cdot C : CH_2$

Analog wandelt sich Dihydrokarvon in *Karvenon*[3] um usw.:

CH_3 — :O — $CH_3 \cdot C : CH_2$ ⟶ CH_3 — :O — $CH(CH_3)_2$

Die Umlagerungen der Allylbenzole in *Propenyl*derivate des Benzols gelingt nach den systematischen Untersuchungen von Ciamician und Silber[4]) sowie Eykman[5]) durch Erhitzen der Allylverbindungen mit **alkoholischem Kali,** wobei die Propenylisomeren oft quantitativ entstehen:

$$\underset{\text{Safrol}}{CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2} \rightarrow \underset{\text{Isosafrol}}{CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3}$$

Analog werden Apiol und Methyleugenol in die *Isoverbindungen*, Methylchavikol in *Anethol* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ umgewandelt; nur die Umlagerung des Eugenols (mit freiem Phenolhydroxyl) in *Isoeugenol* gelingt so nicht. Sie läßt sich indessen nach Tiemann[6]) ebenso glatt bewirken beim Ersatz des Äthylalkohols durch **Amylalkohol** nach 16—20 stündigem Erhitzen auf 140°:

$$(OH)(OCH_3) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \rightarrow (OH)(OCH_3) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$$

Nach Angeli[7]) gelingt die angegebene Umlagerung der Allylverbindungen noch bequemer durch mehrstündiges Erhitzen mit 5 % **trocknem Natriumäthylat** auf 200°.

Auch bei der Reduktion von $\Delta^{1,3}$-Styrolenen mit Natrium und Alkohol treten zuweilen analoge Verschiebungen der Doppelbindungen ein[8]), die übrigens an die Umlagerungen der $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren in $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren erinnern (s. oben), in denen ebenfalls die Doppelbindung nach dem negativen Rest zu wandert.

Eine Unterscheidung der Allyl- und Propenylisomeren liegt in dem verschiedenen Verhalten gegen Reduktionsmittel (vgl. Reduktion, Gruppe XIII, 2, 2. Bd., 179) und gegen Merkuriacetat (vgl. Oxydation, Gruppe XV, 2, 2. Bd., 81). Nach Semmler[9]) werden Propenylkörper beim Behandeln mit konzentrierter Ameisensäure verharzt, während Allylverbindungen wenig oder nicht verändert werden. Beide Körperklassen werden durch Behandeln mit Ozon leicht in die zugehörigen Aldehyde übergeführt, die zur Unterscheidung dienen können[10]). (Vgl. Oxydation, Gruppe XVI, 9, 2. Bd., 95 und Ozonide, 2. Bd. 397.) Zur Unterscheidung dient auch Molekularrefraktion und -dispersion[11]).

---

[1]) Wallach, A. 239, 24 (1887). [2]) Wallach, A. 239, 33 (1887).
[3]) Wallach, A. 286, 130 (1895); vgl. besonders A. 360, 29 (1908).
[4]) Ciamician u. Silber, B. 23, 1159, 1164 (1890). [5]) Eykman, B. 23, 855 (1890).
[6]) Tiemann, B. 24, 2870 (1891). [7]) Angeli, B. 26, Ref. 597 (1893).
[8]) Klages, B. 37, 2301 (1904). [9]) Semmler, B. 41, 2185 (1908).
[10]) Semmler, B. 41, 2751 (1908). [11]) Eykman, B. 23, 855 (1890).

Die Propenylverbindungen liefern beim Behandeln mit Quecksilberoxyd und Jod unter Wanderung des aromatischen Restes quantitativ Aldehyde, die Allylverbindungen nicht[1]). (Vgl. hierzu 7. Addition von HOJ.)

$$\underset{\text{Anethol}}{CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{p-Methoxyhydratropaaldehyd}}{CHO \cdot \underset{C_6H_4 \cdot OCH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3}$$

Umwandlung eines Propenylderivates in einen Aldehyd. Man trägt 15 g Quecksilberoxyd in 50 ccm Alkohol ein, setzt 10 g Anethol hinzu und dann so lange Jod (17,2 g) in Portionen von 1—2 g, bis nichts mehr verbraucht wird. Man filtriert vom Jodquecksilber ab, setzt Jodkaliumlösung zu und reinigt den ausgeschiedenen Aldehyd durch Bisulfit.

C. Erkennung, Bestimmung und Eigenschaften olefinischer Verbindungen.

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel.

(Erkennung ungesättigter Verbindungen.)

Alle Oxydationen ungesättigter Gruppen sind auf Additionsreaktionen zurückzuführen, indem zuerst Hydroxyle (oder auch Sauerstoff) an die Doppelbindung addiert werden (vgl. Oxydation, Gruppe XV, 2. Bd., 78, XVI, 9. 2. Bd., 92). Da die Hydroxyladditionen sich am besten mit Permanganat ausführen lassen und dies dabei binnen kurzem zu Braunstein reduziert wird, so läßt sich nach Baeyers Vorgange[2]) hierauf **ein Verfahren** basieren, **um ungesättigte Verbindungen von gesättigten zu unterscheiden.** Fast alle ungesättigten Verbindungen verraten sich so durch ihr Verhalten gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda oder Bikarbonat, während die gesättigten Verbindungen nicht entfärbend wirken. Auch andere oxydable Verbindungen, wie Aldehyde, Alkohole usw., werden viel langsamer als die ungesättigten Körper oxydiert; aromatische Verbindungen werden nicht angegriffen. Schwer lösliche Verbindungen können in reinem Benzol oder auch in Alkohol gelöst der Reaktion unterworfen werden, wobei dann ein Vergleichsversuch mit Alkohol angestellt wird. Basen dürfen nicht in Sodalösung durch Permanganat auf etwaige Doppelbindungen geprüft werden, sondern nur in schwefelsaurer Lösung. So läßt z. B. die gesättigte Tropinsäure, in Schwefelsäure gelöst, Permanganat ganz unverändert, während sie dies in Sodalösung sofort entfärbt[3]).

Offenbar sind Basen in alkalischer Lösung als solche ungesättigt, in saurer Lösung aber gesättigt, indem der dreiwertige Stickstoff in den gesättigten fünfwertigen Stickstoff des Ammoniums übergeht[4]).

Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen mit leicht angreifbarem tertiären Kohlenstoff kann aber unter Umständen auch schon in der Kälte durch Permanganat Entfärbung eintreten[5]), und auch bei anderen gesättigten Verbindungen ist Ähnliches beobachtet worden. So wird das gesättigte Additionsprodukt von schwefliger Säure an Konchinin in kalter verdünnter Schwefelsäure durch Per-

---

[1]) Bougault, C. r. 130, 1766; 131, 42 (1900); A. ch. [7] 25, 483 (1902).
[2]) Baeyer, A. 245, 146 (1888). [3]) Willstätter, B. 28, 2279 (1895).
[4]) Vorländer, B. 34, 1637 (1901).
[5]) Zelinsky und Zelikow, B. 34, 2865 (1901).

manganat sofort angegriffen, während es gegen Brom und Jodwasserstoff beständig ist[1]). Andererseits ist wiederholt bei ungesättigten Verbindungen eine völlige oder fast völlige Indifferenz gegen Permanganat festgestellt worden, z. B. bei dem als Enol vorliegenden *Acetylkamphokarbonsäureester*, der auch gegen Brom beständig ist[2]), bei den noch eine Äthylenbindung enthaltenden beiden Phellandrennitriten, sowie dem β-Limonennitrosochlorid (in Acetonlösung)[3]), beim *Pentamethylzyklopentenol*[4]) und bei der ungesättigten *Cholsäure*, die ihre Doppelbindung nur im Verhalten gegen Ozon verrät[5]) (vgl. unten Nr. 9 S. 641 und das Kapitel über Ozonide, 2. Bd., 397), beim Phyten[6]) und vielen anderen.

2. Anlagerung von Wasserstoff.

Die Angaben über die Addition von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen finden sich bei den Reduktionsmethoden, Gruppe VI, 5, 2. Bd., 149 und Gruppe XIII, 2. Bd., 175 zusammengestellt. Das daselbst Gruppe XIII, 3, 2. Bd., 180 geschilderte Verfahren, Wasserstoff bei Gegenwart von molekularem Platin bei gewöhnlicher Temperatur zu addieren, läßt sich nach Fokin[7]) benutzen, um aus der dabei verschwundenen Anzahl der Kubikzentimeter Wasserstoff die Menge der ungesättigten Verbindungen zu berechnen („Wasserstoffzahl"). Das Verfahren ist gewiß weiterer Ausarbeitung fähig. — Hinsichtlich ähnlicher Methoden vgl. H. Meyer, Bestimmung organischer Atomgruppen, 1904, S. 197. Ferner 2. Bd. 185 (Kolloidales Palladium) und Paal, B. 42, 1541 (1900).

3. Anlagerung von Halogenen.

(Quantitative Bestimmung ungesättigter Verbindungen.)

Das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Halogene, besonders die Entfärbung von Bromlösungen, wird vielfach zur Erkennung und Bestimmung solcher Substanzen herangezogen. Die Addition erfolgt meist leicht; wenn nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen, so doch im **Sonnenlicht** oder in größerer Konzentration, in manchen Fällen auch erst bei höherer Temperatur.

Die bei der Bromaddition sich zuweilen einstellenden Gleichgewichte werden wesentlich von Konzentration und Belichtung beeinflußt. α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril addiert im Dunkeln 4 %, bei Belichtung 34 % Brom[8]).

Als Lösungsmittel für die Halogenaddition empfehlen sich **Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff** (besonders für Chlor), **Eisessig, Äther.** Auch trocknes **Chloroform** ist oft sehr zweckmäßig. Die Wahl des Lösungsmittels hängt im allgemeinen von der Löslichkeit der zu halogenierenden Substanz darin ab. **Alkohol** empfiehlt sich bei vielen Terpenen, die von Brom viel schneller angegriffen werden als Alkohol[9]).

Um eine genau bestimmte Menge von **Chlor** anwenden zu können, bedient man sich am besten der **Darstellungsmethode** von Gräbe[10]), wonach man z. B. zu 12 g kristallisiertem Permanganat 75—80 ccm Salzsäure (1 · 17) zutropfen läßt, um genau 13,2 g Chlor zu erhalten.

---

[1]) Königs und Schönewald, B. 35, 2981 (1902).
[2]) Brühl, B. 35, 4032 (1902). [3]) Wallach, A. 336, 16 (1904).
[4]) Harries und Hübner, A. 296, 319 (1897).
[5]) Langheld, B. 41, 1024 (1908).
[6]) Willstätter und Hocheder, A. 354, 256 (1907).
[7]) Fokin, C. 1908, II, 2039. [8]) Bauer und Moser, B. 40, 922 (1907).
[9]) Wallach, A. 227, 280 (1885). [10]) Gräbe, B. 35, 43 und 2754 (1902).

Manche ungesättigten Verbindungen spalten selbst bei niedriger Temperatur und genügender Verdünnung sofort Halogenwasserstoff ab unter Bildung monosubstituierter Olefinderivate, so das Isobutylen $(CH_3)_2C:CH_2$, das in $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ übergeht[1]), manche *gem*-Diphenyläthylene, wie das p-Bromdiphenyläthylen, das in die stereoisomeren Monochlorderivate $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{BrC_6H_4}\!\!>C:CHCl$ übergeht[2]) u. a.

Bei vielen anderen Olefinverbindungen erfolgt aber die Aufnahme des Halogens, besonders des **Broms**, so glatt, daß aus dem Gewicht des Dibromids sich direkt die Menge des Olefins ergibt, was zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Limonen, in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, wird unter guter Kühlung so lange tropfenweise mit Brom versetzt, als noch Entfärbung eintritt, wonach sich bei längerem Stehen das *Tetrabromid* ausscheidet[3]). Zuweilen kann man mit einer normalen Bromchloroformlösung geradezu titrieren, z. B. die doppelt ungesättigten stereoisomeren Alkohole Geraniol und Nerol, die isomere Tetrabromide liefern.

Bestimmung von Nerol durch Titration. 1,54 g Nerol in 75 g Chloroform werden tropfenweise mit einer $\frac{n}{1}$-Bromlösung in Chloroform unter Eiskühlung versetzt, bis eine deutlich gelbe Farbe bestehen bleibt. Für das *Neroltetrabromid* berechnen sich 40 ccm, verbraucht werden 40,4 ccm[4]).

Über quantitative Bestimmungen durch Chlorjodaddition nach Hübl siehe weiter unten.

Bei den labilen stereoisomeren Olefinderivaten kann bei der Bromaddition zuweilen Umlagerung eintreten. So liefert Allozimtsäuremethylester bei der Bromierung in Schwefelkohlenstoff viel *Zimtsäuremethylesterdibromid* neben wenig des *Alloderivats*[5]). Über die Addition von Brom an Angelika- und Tiglinsäure vgl. Wislicenus[6]), an Krotonsäure und Isokrotonsäure vgl. C. Kolbe und Arthur Michael[7]). Umgekehrt entsteht aber auch aus Zimtsäureäthylester und Brom im Dunkeln neben dem *hochschmelzenden* auch das *niedrigschmelzende Dibromid*[8]), und die freie Zimtsäure liefert bei der Chloraddition (in CCl_4) im Dunkeln ein niedrigerschmelzendes Dichlorid, das dem im Licht entstehenden höherschmelzenden isomer ist[9]).

Die Bromierung der Zimtsäure findet am besten in ätherischer Lösung statt, da sie darin viel leichter löslich ist als in Schwefelkohlenstoff. An Maleïnsäureanhydrid addiert sich Brom am besten in trocknem Chloroform (Bildung von Isodibrombernsteinsäure), an die schwer lösliche Fumarsäure am besten in Eisessig im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (Bildung von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure)[10]).

Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen $\overset{(1)}{C}H:\overset{(2)}{C}H\cdot\overset{(3)}{C}H:\overset{(4)}{C}H$ erfolgt die Addition von Brom zunächst in 1,4-Stellung und erst danach an die noch vorhandene Doppelbindung; so liefert das Butadiën $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$, unter

---

[1]) Scheschukow, B. 16, 1869 (1883); 17, Ref. 412 (1884); Pogorshelski, C. 1905, II, 667. [2]) Stoermer und Simon, A. 342, 6 (1905).

[3]) Wallach, A. 239, 3 (1887).

[4]) v. Soden und Zeitschel, B. 36, 266 (1903); v. Soden und Treff, B. 39, 911 ff. (1906). [5]) Liebermann, B. 24, 1108 (1891).

[6]) Wislicenus, A. 272, 98 (1893).

[7]) C. Kolbe, J. pr. 25, 386, 396 (1882); Arthur Michael, J. pr. 46, 241 (1892); H. A. Michael, J. pr. 46, 281 (1892). [8]) Michael, B. 34, 3660 (1901).

[9]) Liebermann und Finkenbeiner, B. 28, 2235 (1895).

[10]) Michael, J. pr. 52, 292 ff. (1895).

guter Kühlung in Chloroform gelöst das Bromid[1]) $CH_2Br \cdot CH:CH \cdot CH_2Br$, das 2,4-Hexadiën $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ das Dibromid[2]) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot CH_3$. $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol addiert Brom im selben Sinne, nimmt aber nur zwei Atome Brom auf[3]). Dagegen nimmt nach neueren Untersuchungen das Diphenylbutadiën Brom in 1,2-Stellung auf unter Bildung des Dibromides $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$[4]). Die Addition von Halogen kann also auch im Gegensatz zur Wasserstoffaddition in 1,2-Stellung erfolgen. (Vgl. Reduktionsmethoden XIII, 7, S 185, Addition von Wasserstoff an konjugierte Doppelbindungen.)

Jod addiert sich nur an sehr wenige Olefinverbindungen in glatter Weise, z. B. an Allylalkohol[5]). **Chlorjod** dagegen läßt sich an viele Verbindungen ungesättigter Natur, besonders Säuren, in so vollkommener Weise addieren, daß darauf eine quantitative Bestimmung der Doppelbindungen basiert ist (v. Hüblsche *Jodzahl*). Das Verfahren, bei dem das Chlorjod von einer vorher zu mischenden Quecksilberchlorid- und Jodlösung gemäß

$$HgCl_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCl$$

geliefert wird, kann zur Analyse der natürlichen Fette, der Wachsarten, ätherischen Öle usw. dienen, wobei die Lösungen so gewählt werden, daß die gefundene Zahl („Jodzahl") die Prozente Chlorjod angibt, die ein Fett usw. aufzunehmen vermag. Die erhaltenen Zahlen sind durchaus konstant[6]). Da das Gemisch von Jod- und Sublimatlösung wegen der Bildung von unterjodiger Säure und deren Einwirkung auf den angewandten Alkohol fortwährend seine Zusammensetzung ändert[7]), so muß gleichzeitig mit der eigentlichen Bestimmung ein blinder Versuch zur Ermittlung des Titers der Jodlösung angestellt werden.

Eine Lösung von Chlorjod in 99 %igem Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff ist dagegen nahezu vollkommen stabil und der üblichen alkoholischen Jod-Sublimatlösung, auch wegen der schnelleren Addition, vorzuziehen. Die so erhaltenen Jodzahlen sind dieselben wie nach Hübl[8]). Über die Ausführung der Bestimmung nach Wijs vgl. außer l. c. auch König[9]).

Sind der Doppelbindung negative Reste benachbart, so ergibt die Methode nur qualitativ, nicht quantitativ brauchbare Resultate. Maleïn- und Fumarsäure addieren nicht (vgl. weiter unten), andere Säuren nur einen gewissen Prozentsatz[10]).

Zur Ausführung der Bestimmung sind folgende Lösungen nötig:

1. Jodlösung. Man löst 25 g Jod in 500 ccm Alkohol (96 %), sowie 30 g Sublimat in 500 ccm Alkohol, mischt gleiche Teile beider Lösungen 24 Stunden vor dem Gebrauch, wonach der Titer einigermaßen konstant wird. Je wasserfreier der Alkohol, um so mehr wird die Bildung der unterjodigen Säure und deren Einwirkung auf den Alkohol vermindert.

2. Natriumthiosulfat. 25 g des Salzes werden zum Liter gelöst. Der Titer der Lösung wird in der üblichen Weise nach Volhard durch eine Bichromatlösung bestimmt, die so gestellt ist, daß jeder Kubikzentimeter von ihr = 0,01 g Jod ist (daher 3,866 g

---

[1]) Thiele, A. 308, 339 (1899). [2]) Duden und Lemme, B. 35, 1339 (1902).
[3]) Crossley, P. Ch. S. 20, 160 (1904); Soc. 85, 1403 (1904).
[4]) Straus, B. 42, 2866 u. 2872 (1909). [5]) Hübner u. Lellmann, B. 14, 207 (1881).
[6]) v. Hübl, Dingl. Polyt. Journ. 253, 281 (1884).
[7]) Vgl. van Leent, Z. anal. Ch. 43, 661 (1904).
[8]) Wijs, B. 31, 750 (1898); Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 5, 497, 1150, 1193 (1902).
[9]) König, Untersuch. landwirtschaftl. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 3. Aufl. S. 532 (1906).
[10]) Gomberg, B. 35, 1840 (1902).

$K_2Cr_2O_7$ im Liter). Der so erhaltene Titer der Thiosulfatlösung (z. B. 15,4 ccm davon = 0,2 g Jod = 20 ccm Bichromat oder 1 ccm Thiosulfat = 0,013 g Jod) wird dann als Koeffizient für Jod in Rechnung gesetzt.

3. Reines Chloroform. 4. 10%ige Jodkaliumlösung. 5. Verdünnte Stärkelösung.

Man löst 0,5—1 g Substanz in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Stöpselflasche in etwa 15 ccm Chloroform, setzt mit Hilfe einer Pipette 25 ccm der Chlorjodlösung hinzu oder soviel, daß nach 1—2 Stunden die Lösung stark braun aussieht; bei etwaiger Entfärbung noch 5 ccm der Jodlösung. Nach zwölfstündigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur werden mindestens 20 ccm Jodkalilösung und 100 ccm Wasser zugefügt; eine etwaige Ausscheidung von Quecksilberjodid wird durch Jodkali wieder in Lösung gebracht. Nun titriert man durch Thiosulfat bis zur schwachen Gelbfärbung und dann nach Stärkezusatz zu Ende. Gleichzeitig führt man die Titerstellung der Chlorjodlösung mit 25 ccm davon aus. Die wirklich verbrauchte Jodmenge wird in Prozenten des Fettes usw. angegeben und stellt die Jodzahl desselben dar, die bei mittlerer Temperatur bestimmt immer gleich ausfällt.

Wie manche ungesättigte Verbindungen sich Permanganat gegenüber indifferent verhalten, so auch gegen Brom, was in zahlreichen Fällen festgestellt wurde. Diese Reaktionsunfähigkeit ist wohl in den meisten Fällen auf die Anwesenheit negativer Gruppen an der Doppelbindung oder auf sterische Gründe zurückzuführen.

Wird diese Negativität durch irgendwelche Mittel beseitigt oder verringert, so tritt häufig Addition ein.

α-Phenylzimtsäure $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5)COOH$ ist unfähig, Brom aufzunehmen, doch addiert der Ester [1]), wenn auch erst beim Erwärmen. Benzalmalonsäure $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)_2$ verhält sich genau so [2]), Benzylidenzyanessigsäure nimmt auch als Ester kaum Brom auf [3]), Kumarilsäure ist ebenfalls nicht zur Bromaddition befähigt.

Die negative Sulfonsäuregruppe kann die gleiche Reaktionsunfähigkeit hervorrufen. So nimmt Vinylsulfonanilid $CH_2 : CH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ weder Wasserstoff noch Brom auf, ebenso wie die β-Phenylsulfon-krotonsäure $CH_3 \cdot C(SO_2C_6H_5) : CH \cdot COOH$, die auch kein Brom aufnimmt [4]).

Während die Fumarsäure Brom addiert, ist die Dimethylfumarsäure dazu außerstande [5]). Diphenyläthylen ist befähigt, leicht Brom aufzunehmen; beim Tetraphenyläthylen wird die Unfähigkeit der Addition wohl ebenfalls am besten durch sterische Gründe erklärt [6]). Aber auch noch andere Ursachen müssen hierbei wirksam sein, denn während Kumarin sich leicht mit Brom verbindet, ist das bei einigen seiner Substitutionsprodukten nicht mehr der Fall, ohne daß hier ein Grund für die Reaktionsunfähigkeit zu ersehen wäre. 6-Nitrokumarin addiert nur schwer, 6-Amidokumarin sowie seine Acetylverbindung überhaupt kein Brom. Hier tritt nur Substitution im Benzolkern ein [7]).

4. Addition von Halogenwasserstoff.

Die Vereinigung der Olefine mit den Halogenwasserstoffen erfolgt verschieden leicht, am leichtesten die mit Jodwasserstoff, schwieriger die mit Brom- und Chlorwasser-

[1]) Müller, B. 26, 661 (1893).
[2]) Claisen und Crismer, A. 218, 140 (1883).
[3]) Carrick, J. pr. 45, 500 (1892); Liebermann, B. 28, 143 (1895).
[4]) Autenrieth und Rudolph, B. 34, 3470 (1901); Autenrieth, A. 259, 341 (1890). [5]) Fittig und Kettner, A. 304, 171 (1899).
[6]) Biltz, A. 296, 231 (1897). [7]) Struss, Dissertation Rostock 1907, Seite 6.

stoff, zweckmäßig durch Erhitzen der Olefine mit wäßrigen konzentrierten Säuren im geschlossenen Gefäß[1]). Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt Propylen leichter Halogenwasserstoff auf als Amylen, und dies leichter als Kaprylen. Aber auch bei den Isomeren gleicher Zusammensetzung kann die Vereinigung verschieden leicht erfolgen; so nimmt das Hexylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ Chlorwasserstoff aus rauchender Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, das Hexylen $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH_2$ dagegen erst bei 100°, so daß die Isomeren hierdurch trennbar sind. Gerade so verhalten sich die entsprechenden Heptylene[2]).

Bei der Addition von Halogenwasserstoff nimmt das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom eines Olefins das Halogenatom auf:

$$CH_2 : CH \cdot CH_3 + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3;\ (CH_3)_2\,C : CH_2 + HBr = (CH_3)_2\,CBr \cdot CH_3$$

[Markownikowsche Regel[3])]. Halogenierte Olefine addieren das Halogen immer an das Kohlenstoffatom, das schon Halogen trägt[4]).

$$CH_2 : CHBr + HBr = CH_3 \cdot CHBr_2$$ [5])

$$CH_2 : CHBr + HJ = CH_3 \cdot CHBrJ$$ [6]).

(Vgl. hierzu auch die Angaben über fortgesetzte Addition von Halogenwasserstoff an Acetylene, 2. Bd., 666.)

Hierbei nehmen die β-Derivate, z. B. $CH_3 \cdot CCl : CH_2$, in der Kälte Bromwasserstoff viel leichter auf als die α-Verbindungen, z. B. $CH_3 \cdot CH : CHCl$, so daß sich hierdurch eine glatte Trennung der Isomeren erzielen läßt[7]).

Sind in einem Olefin die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome gleich hydrogeniert, von denen eines mit CH_3 in Verbindung steht, so tritt das Halogen nach Saytzew-Wagner an den diesem benachbarten Kohlenstoff[8]):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Übrigens verläuft die Halogenwasserstoffaddition nicht absolut eindeutig nach den Regeln von Markownikow und Saytzew-Wagner, denn an Propylen z. B. addiert sich Jodwasserstoff auch zu einem geringfügigen Betrage in der umgekehrten Weise[9]):

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J.$$

Wenn man die Reaktion sich in Eisessig abspielen läßt, so entsteht das anormale Produkt in noch größerem Betrage. So liefert Isobutylen mit einer 40 %igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig neben dem *t-Butylbromid* $(CH_3)_3\,CBr$ noch 6—7 % *Isobutylbromid*[10]) $(CH_3)_2\,CH \cdot CH_2Br$.

Beim Allylbromid (I) geht die verschiedene Addition bei verschiedenen Temperaturen

[1]) Berthelot, A. 104, 184 (1857); 115, 115 (1860).
[2]) Schorlemmer und Morgan, A. 177, 305 (1875); Schorlemmer, A. 166, 177 (1873).
[3]) Markownikow, A. 153, 256 (1870); Butlerow, A. 145, 274 (1868).
[4]) Markownikow, A. 153, 257 (1870).
[5]) Reboul, J. 1870, 438. [6]) Pfaundler, Bl. [2] 1865, 242.
[7]) Reboul, A. ch. [5] 14, 464 (1878).
[8]) Wagner und Saytzew, A. 179, 316 (1875).
[9]) Michael u. Leighton, J. pr. 60, 446 (1899); Michael, J. pr. 60, 348 (1899).
[10]) Ipatiew u. Ogonowsky, B. 36, 1988 (1903); Ipatiew u. Dechanow, C. 1904, II, 691.

vor sich. *Trimethylenbromid* (II) bildet sich fast ausschließlich bei — 16—19° [1]), bei höherer Temperatur entsteht daneben *Propylenbromid* (III) [2])

$$\text{I } CH_2Br \cdot CH : CH_2 \begin{array}{l} \rightarrow \text{II } CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \\ \rightarrow \text{III } CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{array}$$

Bei $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren sucht das Halogen den vom Karboxyl entfernteren Ort auf, wie Erlenmeyer sen. [3]) zuerst feststellte:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH + HBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$CH_2 : CH \cdot COOH + HJ = CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

ebenso verhalten sich die β,γ-ungesättigten Säuren, während die $\Delta^{\gamma,\delta}$-Säuren Halogenwasserstoff in der umgekehrten Weise addieren [4]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + HBr \rightarrow \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + HBr \rightarrow \end{array} CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Hinsichtlich der Benzoylakrylsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$ vgl. dagegen Bougault A. ch. [8] 15, 491 (1908).

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Ketone und andere ungesättigte Verbindungen findet die Bildung verschiedenartiger Additionsprodukte statt, die sich durch verschiedene Bildungsgeschwindigkeit, Farbe und verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Haftfestigkeit des Halogenwasserstoffs unterscheiden. Ein und dasselbe Keton kann also mit der gleichen Säure sich zu isomeren Additionsprodukten verbinden. So existieren ein orangegefärbtes und ein weißes *Monohydrobromid des Dibenzalacetons* und ein rotes und ein weißes *Dihydrobromid* desselben Ketons [5]). Über die Addition von Bromwasserstoff an β,γ-ungesättigte Ketone vgl. Blaise [6]), an $\Delta^{\alpha,\beta}$-Ketone vgl. Maire [7]).

Einige Terpenkohlenwasserstoffe bilden mit Salzsäure und Bromwasserstoff besonders in ätherischer oder Eisessiglösung (diese Mischung eignet sich auch sonst besonders zu Anlagerungszwecken!) gut kristallisierende Derivate, die sich geradezu zur Abscheidung (auch technisch) eignen. So das Sylvestren $C_{10}H_{16}$, das in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas ein beim Abkühlen sich ausscheidendes *Dichlorhydrat* $C_{10}H_{18}Cl_2$ liefert [8]), ebenso das Kadinen $C_{15}H_{24}$. Karvestren $C_{10}H_{16}$ gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff ein Dibromhydrat, das durch Destillation mit Chinolin den Kohlenwasserstoff zurückbildet [9]), während das Sylvestren- und Kadinendichlorhydrat die Rückbildung durch Anilin oder Natriumacetat zuläßt [10]).

Gewisse bizyklische Systeme der Terpenreihe erleiden aber durch Salzsäure Ringsprengungen, so daß die Aufnahme von Halogenwasserstoff hier nicht unbedingt auf Doppelbindungen hinweist. Pinen liefert z. B. Dipentendihydrochlorid [11]).

5. Anlagerung von Wasser (einschließlich Schwefelsäure und organische Säuren).

Die Addition von Wasser an Olefine erfolgt unter dem Einfluß verschiedener Agentien verschieden leicht, am leichtesten durch Säuren, die inter-

---

[1]) Erlenmeyer sen., A. 197, 180 (1879). [2]) Reboul, A. ch. [5] 14, 487 (1878).
[3]) Erlenmeyer sen., B. 13, 304 (1880); vgl. Fittig, B. 27, 2661 (1894).
[4]) Fittig u. Fränkel, A. 255, 32 (1889); Messerschmidt, A. 208, 100 (1881).
[5]) Vorländer nebst Schülern, B. 36, 1470, 3528 (1903); B. 37, 1644, 3364 (1904); A. 341, 1 (1905). [6]) Blaise, C. r. 138, 284, 636 (1904). [7]) Maire, Bl. [4] 3, 280 (1908).
[8]) Wallach, A. 230, 241 (1885); A. 239, 25 (1887).
[9]) Baeyer, B. 27, 3489 (1894). [10]) Wallach, A. 238, 80 (1887); 271, 297 (1892).
[11]) Berthelot, J. 1852, 622; Flawitzky, C. 1880, 757; Wallach, A. 239, 8 (1887).

mediär Additionsprodukte vom Typus der Halogenwasserstoffanlagerungen bilden. **Konzentrierte** oder mäßig konzentrierte **Schwefelsäure** liefert so zunächst *Alkylschwefelsäuren,* die beim Kochen mit Wasser unter Bildung von *Alkoholen* zerfallen:

$$CH_2:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH_2O \cdot SO_3H + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + H_2SO_4$$
$$CH_3 \cdot CH:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH(OSO_3H) \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$
$$(CH_3)_2C:CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2C(OSO_3H) \cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_3$$

Mit Ausnahme des Äthylens bilden sich stets *sekundäre* oder *tertiäre Alkohole*[1]). Äthylen wird von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbiert, rasch aber beim Erwärmen auf 160—175° und leicht von rauchender Säure.

Die Addition kann bei symmetrisch substituierten Olefinen in zwei Richtungen erfolgen; so liefert das Mannithexen (Hexen-2) neben viel *Hexanol-2* auch etwas *Hexanol-3*[2])

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3 \begin{array}{l} \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3 \\ \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{array}$$

Manche Olefine werden schon von verdünnterer Schwefelsäure aufgenommen wie das Isobutylen[3]), und es sind hinsichtlich der Additionsfähigkeit zuweilen solche Unterschiede vorhanden, daß man diese zur Trennung von Isomeren benutzen kann. Von den aus Isoamylalkohol entstehenden Amylenen Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$ und Methyläthyläthylen $(C_2H_5)(CH_3)C:CH_2$ wird beim Schütteln des Gemisches mit Schwefelsäure (1 Vol. Wasser, 2 Vol. Säure) letzteres leicht gelöst, ersteres bleibt ungelöst[4]).

Auch bei den ungesättigten Alkoholen der Terpenreihe sind (hinsichtlich der Stellung der Doppelbindung zur Karbinolgruppe) solche Unterschiede in der Additionsfähigkeit vorhanden, daß sich darauf eine Trennung von Isomeren gründen läßt, z. B. bei den verschiedenen Menthenolen[5]). Besonders leicht findet die Wasseranlagerung (beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure) statt, wenn die Doppelbindung der Seitenkette angehört[6]).

Die ungesättigten Säuren addieren in gleicher Weise Schwefelsäure und spalten sie unter Bildung von Oxysäuren wieder ab; Ölsäure und Elaidinsäure liefern *Oxystearinschwefelsäure,* die rasch beim Kochen in die gleiche *Oxystearinsäure* übergehen[7]).

Ähnlich wie durch Schwefelsäure können auch unter dem Einfluß von verdünnter **Salpetersäure** Olefine gelöst und beim Destillieren der neutralisierten Flüssigkeit in Alkohole umgewandelt werden. Nach diesem Verfahren bildet sich leicht *Trimethylkarbinol* aus Isobutylen[8]).

Durch Einwirkung von **Alkalien** läßt sich bei ungesättigten Säuren eine Wasseranlagerung bewirken oder ist wenigstens vielfach intermediär anzunehmen. Akrylsäure gibt beim Erhitzen mit Natronlauge *Hydrakrylsäure*[9]).

$$CH_2:CH \cdot COOH + H_2O = CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

---

[1]) Berthelot, A. ch. [3] 43, 391 (1855); Butlerow und Goriainow, A. 169, 147 (1873).

[2]) Michael und Hartman, B. 39, 2149 (1906); das angewandte Hexen war allerdings nicht ganz einheitlich.

[3]) Butlerow, A. 180, 247 (1876). [4]) Wischnegradsky, A 190, 354 (1878).

[5]) Wallach, A. 356, 218 (1907); 360, 101 (1808). [6]) Wallach, A. 360, 102 (1908).

[7]) Sabanejew, B. 19, Ref. 239 (1886); Saytzew, J. pr. 35, 369 (1887); Tscherbakow u. Saytzew, J. pr. 57, 29 (1898). [8]) Butlerow, A. 180, 246 (1876).

[9]) E. Erlenmeyer sen., A. 191, 281 (1878); Linnemann, B. 8, 1095 (1875).

$\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren gehen bei 10—20stündigem Kochen mit 10 Molekülen Natriumhydroxyd in 10%iger Lösung zum großen Teil in $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren über, wobei intermediär *β-Oxysäuren* entstehen.

$$R \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$$

Die Umlagerung wird aber nie vollständig, da ein Gleichgewichtszustand eintritt zwischen den drei Säuren. $\Delta^{\gamma,\delta}$-Säuren addieren mit Natronlauge kein Wasser [1]).

Die Phenyl-β-γ-krotonsäure lagert sich mit Natronlauge nur spurenweise um, die Phenyl-β-γ-pentensäure aber wieder sehr leicht [2]).

Einige ungesättigte Amine nehmen unter dem Einfluß von Schwefelsäure Wasser auf und gehen in *Oxybasen* über, Allylpropylamin liefert so *Oxydipropylamin* [3]): $C_3H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2 \rightarrow C_3H_7 \cdot NH \cdot C_3H_6 \cdot OH$

Bei der Darstellung des aliphatischen Menthonylamins aus Menthonitril durch Reduktion entsteht gleichzeitig *Oxyhydromenthonylamin (Oxydezylenamin)* [4]): $C_9H_{17} \cdot CN \rightarrow C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ und $C_{10}H_{20}(OH) \cdot NH_2$

Auch unter dem Einfluß **organischer Säuren** findet Addition von Wasser statt, indem sich diese zunächst unter Bildung von Estern anlagern. Erhitzt man Heptylen mit **Essigsäure** auf 300°, so entsteht *Heptylacetat* [5]). Kocht man Olefine mit einer wäßrigen **Oxalsäurelösung,** so findet allmählich Hydratation statt:

$$(CH_3)_2C:CH \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Andere Säuren wirken bei bloßem Kochen schwächer; Propyläthylen und Diisobutyläthylen lassen sich selbst bei 200° nicht hydratisieren [6]).

Besser verläuft die Addition organischer Säuren **bei Gegenwart von Chlorzink.** Man läßt dazu unter Verwendung von 3—5 g Chlorzink auf 25 g Kohlenwasserstoff molekulare Mengen des letzteren und der organischen Säure 20 Stunden bei 20° aufeinander einwirken [7]):

$$(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOH = (CH_3)_2C(OCO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Ganz besonders empfehlenswert ist das über den Ester hinweggehende Verfahren der Hydratation von Bertram [8]), das in vielen Fällen sehr glatt zum Ziele führt und in der Einwirkung von **Eisessig und 50%iger Schwefelsäure** besteht.

Isobornylacetat aus Kamphen. Man erhitzt 100 g Kamphen mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g 50%iger Schwefelsäure einige Stunden auf 50—60° und erhält *Isobornylacetat.* Nach diesem Verfahren, das auch bei anderen Kohlenwasserstoffen mit den gleichen Mengen ausgeführt wird, lassen sich viele ungesättigte Verbindungen in Ester von Alkoholen überführen, z. B. das Pinolen [9]). Das Verfahren wird vielfach geradezu zum Nachweis von Substanzen olefinischer Natur benutzt. Das schwer zu identifizierende Karyophyllen führt man nach Bertram-Walbaum in das kristallinische Karyophyllenhydrat über, dessen Derivate charakteristische Schmelzpunkte haben [10]).

Über Wasseranlagerung mittels Eisessig, Acetanhydrid und Benzolsulfosäure vgl. Barbier u. Grignard, Bl. [4] 5, 512 (1909).

---

1) Fittig, A. 283, 51 (1894); B. 27, 2677 (1894). 2) Fittig, A. 283, 55 (1894).
3) Liebermann u. Paal, B. 16, 531 (1883). 4) Wallach, A. 278, 315 (1894).
5) Béhal und Desgrez, C. r. 114, 676 (1892).
6) Miklaschewsky, B. 24, Ref. 269 (1891). 7) Kondakow, J. pr. 48, 479 (1893).
8) Bertram, D.R.P. 67255 (1893); Bertram u. Walbaum, J. pr 49, 7 (1894).
9) Aschan, B. 40, 2752 (1907). 10) Wallach und Walker, A. 271, 288 (1892).

Auf dem Prinzip der Anlagerung von organischen Säuren beruht die künstliche Darstellung des Kampfers aus Pinen (Terpentinöl). Bouchardat und Lafont[1]) haben gefunden, daß Terpentinöl durch langes Erhitzen mit gewöhnlichen Säuren (z. B. Benzoësäure) in *Borneolester* übergeht. Das bei der Verseifung entstehende Borneol wird dann zu Kampfer oxydiert. Ganz besonders leicht erfolgt die Bildung des *Borneoltrichloracetats* aus Pinen und Trichloressigsäure[2]).

$$\begin{array}{ccc} CH - C(CH_3) = CH & & CH_2 - C(CH_3) - CHOH \\ \diagdown C(CH_3)_2 \quad | & \longrightarrow & | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2 - CH —— CH_2 & & CH_2 - CH —— CH_2 \\ \text{Pinen} & & \text{Borneol} \end{array}$$

Technisch wird Pinen (amerikanisches Terpentinöl) z. B. mit wasserfreier Oxalsäure auf Temperaturen über 100° erhitzt; man zerlegt den entstandenen Ester durch Kalk und oxydiert das *Borneol* durch Bichromat-Schwefelsäure. 350 g Pinen liefern 100 g *Kampfer*[3]).

In selteneren Fällen gelingt auch eine Hydratation direkt durch Erhitzen mit **Wasser;** so liefert Akroleïn beim Erhitzen damit auf 100° *Hydrakrylaldehyd*[4]) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Über Ringsprengungen durch Wasseranlagerung vgl. Wallach[5]).

6. Anlagerung von Alkohol.

Die Anlagerung von Alkohol erfolgt am leichtesten durch die Einwirkung von **Natriumäthylat,** selten durch **Alkohol** direkt. Sie ist bisher nur beobachtet, wenn die ungesättigte Gruppe mit negativen Resten, wie Karboxyl u. a., verbunden ist.

Bei der Darstellung von Krotonnitril aus Jodallyl und Zyankalium in alkoholischer Lösung entsteht so *Aethoxybutyronitril* $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$[6]).

Bei der Einwirkung von Natriummethylat, -äthylat, -isobutylat auf Fumar- oder Maleinsäureester in alkoholischer Lösung entstehen die entsprechenden *Alkoxybernsteinsäureester* $COOR \cdot CH(OR) \cdot CH_2 \cdot COOR$[7]), und ebenso liefert Akrylsäureester *Alkoxypropionsäureester.* Eine Addition findet nicht statt bei Angelikasäure, Allylessigsäure, Zimtsäure und Äthylkumarsäure[8]).

Besonders leicht erfolgt die Addition bei ungesättigten Malonestern der Formel $= C : C(COOR)_2$. So entsteht bei der Verseifung des Benzalmalonesters mit alkoholischem Kali die unbeständige Äthoxybenzylmalonsäure[9]). Behandelt man Benzalmalonester oder einen ähnlichen Ester in ätherischer Lösung mit 1 Mol. nicht zu verdünnten Natriumäthylats, so erhält man ganz glatt die Natriumverbindung $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(COOR)_2$, die mit kaltem Wasser den *Aethoxybenzylmalonester* liefert[10]). Der doppelt ungesättigte Zinnamylidenmalonester addiert Natriumäthylat nur in α-β-Stellung zu $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(COOR)_2$[11]). Akrolein und Krotonaldehyd addieren Alkohol (unter gleich-

---

[1]) Bouchardat und Lafont, A. ch. [6] 9, 507 (1886); 15, 145 (1888); C. r. 113, 551 (1891); 118, 249 (1894); 125, 111 (1897).

[2]) Reychler, B. 29, 696 (1896); Wagner und Ertschikowsky, B. 32, 2306 Anm. (1899).

[3]) The Ampère Electro-chem. Company, D.R.P. 134553 (1902).

[4]) Nef, A. 335, 219 (1904). [5]) Wallach, A. 360, 84 ff. (1908).

[6]) Rinne, B. 6, 389 (1873); Pinner, B. 12, 2053 (1879).

[7]) Purdie, B. 14, 2238 (1881); Chem. N. 52, 169 (1885); Ber. 18, Ref. 536 (1885).

[8]) Purdie und Marshall, Soc. 1891, I 468, Ber. 24, Ref. 855 (1891).

[9]) Claisen und Crismer, A. 218, 143 (1883).

[10]) Liebermann, B. 26, 1876 (1893). [11]) Hinrichsen, A. 336, 202 (1904).

zeitiger Acetalisierung) direkt z. B. zu *Aethoxypropionaldehydacetal* $CH_2OC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ [1]).

Von besonderem Interesse ist, daß die α-ungesättigten Nitroverbindungen an das konjugierte System der C-C- und N-O-Doppelbindung Alkohol in Form von Natrium- oder Kaliumalkoholat addieren unter Bildung von Produkten, die die Addenden in 1,4-Stellung enthalten:

$$R \cdot CH : C(NO_2)R_1 \longrightarrow R \cdot CH(OCH_3) \cdot C(: NO_2K) \cdot R_1$$

Auch gewisse aromatische Nitroverbindungen, wie das Trinitrobenzol, das 9-Nitroanthracen, das 1-Nitronaphtalin, sind zu der Addition befähigt[2]). Die Anlagerungsprodukte zeigen sehr interessante Umwandlungen.

7. Anlagerung von unterchloriger, unterbromiger und unterjodiger Säure.

Die von Carius[3]) aufgefundene Addition von **unterchloriger Säure** an Olefine erfolgt leicht bei längerem Schütteln des betreffenden Kohlenwasserstoffs mit einer verdünnten (1—3 %igen) Lösung der frisch bereiteten Säure.

Über die **Darstellung freier unterchloriger Säure** vgl. Oxydation Gr. XXV, 2. Bd., 127. Ein Überschuß des Reagenses, der gewöhnlich nichts schadet, kann nach der Reaktion durch Zusatz von Bisulfit zerstört werden. Das entstandene *Chlorhydrin*

$$CH_2 : CH_2 + HOCl = CH_2OH \cdot CH_2Cl$$

wird entweder durch Äther ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillat durch Pottasche oder Natriumnitrat ausgesalzen und dann ausgeäthert.

Bei den unsymmetrisch gebauten Olefinen findet die Addition in der Weise statt, daß das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom tritt[4]):

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + HOCl = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$$
$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + HOCl = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$$

Nach Henry[5]) besteht das Additionsprodukt aus einem Gemisch der Isomeren, z. B.

$$(CH_3)_2CCl \cdot CH_2OH \text{ und } (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$$

Bei den Styrolen erfolgt die Anlagerung im gleichen Sinne; Methoäthenylbenzol liefert das Chlorhydrin $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2Cl$ [6]), Dioxystyrol analog $(OH)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ [7]).

Über den Mechanismus der Reaktion vgl. Michael[8]).

An Stelle von unterchloriger Säure ist für viele Fälle **unterbromige Säure** zu empfehlen (Darstellung aus Brom, Wasser und Quecksilberoxyd), da sie bessere Ausbeuten gibt und schnelleres Arbeiten gestattet. Äthylen gibt 60 % Ausbeute an *Aethylenbromhydrin*[9]).

---

[1]) Newbury und Chamot, Am. 12, 521 (1890); Newbury und Chalkin, Am. 12, 524 (1890); Claisen, B. 31, 1014 (1898).

[2]) Meisenheimer, A. 355, 249 (1907); A. 323, 205 (1902); Thiele und Häckel, A. 325, 1 (1902).

[3]) Carius, A. 126, 197 (1863).

[4]) Markownikow, A. 153, 255 (1870); Kablukow, B. 21, Ref. 179 (1888); Krassuski, C. 1901, I 996; Michael, J. pr. 60, 463 (1899); B. 39, 2157 (1906).

[5]) Henry, Bl. Ac. roy. Blg. 1906, 523.

[6]) Tiffeneau, C. r. 134, 774 (1902). [7]) Pauly und Neukam, B. 41, 4154 (1908).

[8]) Michael, B. 39, 2158 (1906). [9]) Mokiewsky, C. 1899, I 591.

Auch **unterjodige Säure** läßt sich mit Hilfe von Quecksilberoxyd und Jod an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Styrol, addieren[1]).

Darstellung eines Jodhydrins. Man löst z. B. 40 g Zyklohexen in 150 ccm reinem Äther, gibt 7—8 g Wasser sowie 55 g Quecksilberoxyd hinzu und versetzt unter Umschütteln und Kühlen allmählich mit 124 g Jod. Ist Entfärbung eingetreten, so wird die Ätherlösung nach dem Filtrieren mit Jodkalilösung und etwas Sulfit geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Das kristallinisch werdende Jodhydrin wird aus Petroläther umkristallisiert[2]).

Diese Jodhydrine liefern zuweilen bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Silbernitrat unter Phenylwanderung *Aldehyde* oder *Ketone,* indem das Phenyl, das dem die OH-Gruppe tragenden Kohlenstoff benachbart ist, wandert.

$$\underset{\text{Propenylbenzol}}{C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3} \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot \overset{}{C} \cdot CH_3 \ (\wedge)$$

$$\rightarrow \underset{\displaystyle C_6H_5}{CHOH:\underset{|}{C} \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\displaystyle C_6H_5}{CHO \cdot \underset{|}{CH} \cdot CH_3} \quad \text{(Hydratropaaldehyd)}$$

Ebenso liefert Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C:CH_2$ *Desoxybenzoin* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$[3]).

Bei der Addition von unterchloriger Säure an Kohlenwasserstoffe der Allenreihe scheint die obige Regel nur zum Teil befolgt zu werden. Man erhält aus Allen (I) als Hauptprodukt *Monochlor-acetylkarbinol* (II) neben *symmetrischem Dichloraceton* (III)[4]).

$$\text{I } CH_2:C:CH_2 \rightarrow \text{II } CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2OH \text{ neben III } CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$$

Bei ungesättigten Alkoholen ist die Art der Anlagerung noch nicht völlig geklärt[5]).

An ungesättigte Säuren und Aldehyde bez. Acetale lagert sich die unterchlorige Säure in der Regel so an, daß das Hydroxyl die vom Karboxyl entferntere Stelle aufsucht. So gibt die Dimethylakrylsäure damit eine *Chloroxyvaleriansäure,* aus der leicht Wasser abgespalten werden kann, was nur mit folgender Formulierung in Einklang zu bringen ist[6]):

$$(CH_3)_2C:CH \cdot COOH + HOCl = (CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot COOH$$

Daneben bildet sich aber zuweilen in kleinerer Menge die isomere Säure, so daß die Regel hier keine allgemeine Geltung hat. Unterchlorige wie unterbromige Säure gibt mit Krotonsäure im wesentlichen *α-Halogen-β-oxybuttersäure* neben wenig *β-Halogen-α-oxybuttersäure:*

$$CH_3 \cdot CH:CH \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot COOH$$
$$\text{neben etwas } CH_3 \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH$$

Ähnlich mit Tiglin- und Angelikasäure[7]).

In der aromatischen Reihe addiert die Zimtsäure der Regel nach unter Bildung von *Phenyl-chlorhydrakrylsäure*[8]) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot COOH$.

---

[1]) Bougault, C. r. 130, 1505 (1902); C. r. 131, 42, 528 (1900).
[2]) Brunel, C. r. 135, 1055 (1902).
[3]) Tiffeneau, C. r. 134, 1505 (1902); 137, 989 (1904); 142, 1537 (1906); A. ch. [5] 10, 322 (1907); C. r. 147, 678 (1908).
[4]) Smirnoff, C. 1904, I, 576.
[5]) Reformatzky, J. pr. 40, 389 (1889).
[6]) Prentice, A. 292, 276 (1896).
[7]) Melikoff, J. pr. 61, 556, 559 (1900); vgl. ferner Albitzky, J. pr. 61, 67 (1900).
[8]) Glaser, A. 147, 79 (1868); Erlenmeyer und Lipp, A. 219, 185 (1883).

Da die α-β-ungesättigten Säuren sich gegen unterjodige Säure indifferent verhalten, während die β-γ- und γ-δ-ungesättigten Säuren sie addieren — übrigens in derselben Richtung wie die unterchlorige Säure —, so läßt sich auf dies Verhalten eine Trennung der genannten Säuren basieren. Es bilden sich so *Jodlaktone*, aus denen durch Zink und Eisessig die ungesättigten Säuren regenerierbar sind [1]):

$$R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + HOJ = R \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$$
$$R \cdot \underline{CH} \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \underline{O}$$

Man löst z. B. 2 Mol. der Säure in 20 T. Äther unter Zusatz von etwas Wasser, fügt 4 At. Jod und 1 Mol. Quecksilberoxyd hinzu und filtriert nach 24 Stunden vom Quecksilberjodid ab. Dann behandelt man den Ätherrückstand mit verdünnter Jodkaliumlösung und etwas Bisulfit, nimmt mit Soda auf und fällt, wenn Lösung erfolgt, die Sodalösung, die die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säure enthält, wieder durch eine Säure, während sich im Äther das Lakton befindet.

Die Jodlaktone entstehen auch durch Einwirkung von Jod auf die Natriumsalze.

Von ungesättigten Aldehyden bez. Acetalen ist das Verhalten des Akroleïnacetals bekannt; es addiert unterchlorige Säure in gleicher Weise, so daß *β-Oxy-α-chlorpropionacetal* $CH_2OH \cdot CHCl \cdot CH(OCH_3)_2$ entsteht [2]).

8. Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate.

(Vgl. auch unter Nitrosogruppe.)

Sehr geeignet zum Nachweis und zur Charakterisierung ungesättigter Verbindungen sind die Additionsprodukte von **Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetroxyd,** die oft in sehr leichter und glatter Weise entstehen. Solche Verbindungen bilden sich vorzugsweise bei Anwesenheit der Gruppierung $R_2C : CHR$, die auch im Ring vorkommen kann, und ihr Bau entspricht dann der Formel

$$\left(\begin{matrix} R_2C \cdot CHR \\ | \quad\ \ | \\ Cl \ \ NO \end{matrix}\right)_2 \quad \left(\begin{matrix} R_2C \text{———} CHR \\ | \qquad\quad | \\ O \cdot NO \ \ NO \end{matrix}\right)_2 \quad \left(\begin{matrix} R_2C \text{———} CHR \\ | \qquad\quad | \\ O \cdot NO_2 \ \ NO \end{matrix}\right)_2$$

Diese Additionsprodukte sind also bimolekular, sie werden als *Bisnitrosochloride, Bisnitrosite* und *Bisnitrosate* bezeichnet und sind im festen Zustande farblos. Nach ihren Reaktionen verhalten sie sich aber monomolekular [3]), und bei Umsetzungen, z. B. mit Anilin, Alkoholaten usw., die außerordentlich leicht eintreten, tritt Cl oder ONO oder ONO_2 aus; die Nitrosogruppe bleibt erhalten und geht in die Gruppe :NOH über, d. h. es entstehen Oxime.

Darstellung eines Nitrochlorids. *Limonennitrosochlorid* entsteht sehr glatt, wenn man gleiche Moleküle Limonen und **Amylnitrit** mit einem Molekül rauchender **Salzsäure** unter Abkühlung durchschüttelt und Alkohol oder besser Eisessig zusetzt, die einer schnellen Abscheidung des Nitrosochlorids sehr förderlich sind [4]). Für das *Pinennitrosochlorid* bedient man sich besser des **Aethylnitrits** [5]).

Darstellung von Aethyl- und Amylnitrit s. 2. Bd., 8 und 30.

Darstellung eines Nitrosats. Nitrosate erhält man entweder, indem man in eine kalt gehaltene Lösung von z. B. Amylen im doppelten Volumen Eisessig **Stickstofftetroxyd** einleitet, bis die anfangs blau gefärbte Flüssigkeit grün wird, wonach sich in der Kälte farblose Kristalle, *Trimethyläthylennitrosat,* abscheiden [6]) oder besser durch **Amylnitrit und Salpetersäure.** Man versetzt 5 g Dipenten mit 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessig und

---

1) Bougault, C. r. 139, 864 (1904); 143, 398 (1906); A. ch. [8] 14, 145 (1908).
2) Wohl u. Schweitzer, B. 40, 94 (1907). 3) Wallach, B. 28, 1311 (1895).
4) Wallach, A. 245, 255 (1888); A. 252, 109 (1889).
5) Wallach und Otto, A. 253, 251 (1889); vgl. auch Tilden und Shenstone, J. 1877, 427. 6) Wallach, A. 241, 292 (1887).

trägt unter Abkühlung und Umschütteln 3,5 g rohe Salpetersäure (1,395) ein. Nach einiger Zeit setzt man so viel Alkohol hinzu, daß klare Lösung entsteht und bis zur beginnenden Trübung einige Tropfen Wasser. In der Kältemischung scheidet sich dann allmählich das *Dipentennitrosat* $C_{10}H_{16} \cdot NO(ONO_2)$ ab[1].

Darstellung eines Nitrosits. Nitrosite erhält man durch Behandeln vieler Verbindungen mit salpetriger Säure[2]; sie gehören z. T. sicher in das Gebiet der Pseudonitrosite (s. u.). 250 g Terpinen werden mit 110 g Eisessig und 440 g Wasser vermischt und unter Umschütteln während zweier Stunden mit 125 g Natriumnitrit in kleinen Portionen versetzt. Nach zwei Tagen ist die Ausscheidung des *Terpinennitrosits* $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$ beendet. Ebenso geben α- und β-Phellandren sehr leicht Nitrosite, die ihren Reaktionen nach Pseudonitrosite sind[3].

Die bei der Darstellung häufig beobachteten blauen Lösungen — man erhält solche zuweilen auch beim Erwärmen der festen Substanzen, z. B. des Pinolbisnitrosochlorids in Chloroform[4]) — enthalten diese Verbindungen im monomolekularen Zustande. In einigen Fällen lassen solche sich auch rein gewinnen, so z. B. das Nitrosochlorid (I), Nitrosit (II) und Nitrosat (III) des Trimethyläthylens, wenn man in ätherischer Lösung unter guter Kühlung arbeitet[5]:

$$\text{I}\ (CH_3)_2 \cdot \underset{Cl}{C} \cdot \underset{NO}{CH} \cdot CH_3 \qquad \text{II}\ (CH_3)_2 \underset{NO\cdot O}{C} \cdot \underset{NO}{CH} \cdot CH_3 \qquad \text{III}\ (CH_3)_2 \underset{NO_2\cdot O}{C} \cdot \underset{NO}{CH} \cdot CH_3$$

Aus den tiefblauen Lösungen scheiden sich die Verbindungen allmählich farblos-kristallinisch und bimolekular ab. Die monomolekularen, rein blauen Substanzen erfahren teilweise durch Alkalien oder durch vorsichtiges Erwärmen eine Umlagerung zum isomeren Oxim[6]:

$$\text{Ia}\ (CH_3)_2 \cdot \underset{Cl}{C} \cdot \underset{NOH}{C} \cdot CH_3 \qquad \text{IIa}\ (CH_3)_2 \underset{NO\cdot O}{C} \cdot \underset{NOH}{C} \cdot CH_3 \qquad \text{IIIa}\ (CH_3)_2 \underset{NO_2\cdot O}{C} \cdot \underset{NOH}{C} \cdot CH_3$$

Verbindungen, die dem Typus $R_2C:CR_2$ entsprechen, bilden ebenfalls sehr leicht blaue (kristallinische) *Nitrosochloride* und *-bromide* und in geringerer Menge *Nitrosate*[7]:

$$(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2 \underset{NO_2\cdot O}{C} \cdot \underset{NO}{CBr} \cdot CH_3 \;; \qquad (CH_3)_2C:C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2 \underset{Cl}{C} \cdot \underset{NO}{C}(CH_3)_2$$

Man löst z. B. 3 ccm Tetramethyläthylen in 3 ccm Amylnitrit und fügt 3 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eiskalt hinzu, wonach die Flüssigkeit zu einem blauen Kristallbrei des *Nitrosobromids* erstarrt. Quantitative Ausbeute[8].

Andererseits entstehen hier aber auch in manchen Fällen *Dinitrite* und keine Nitrosite oder Nitrosate, so z. B. aus dem Tetramethyläthylen bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd:

$$(CH_3)_2C:C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(ONO) \cdot C(ONO)(CH_3)_2$$

neben geringen Mengen eines Isomeren, vielleicht des *Dinitrotetramethyläthylens*[9].

---

[1]) Wallach, A. **245**, 243, 270 (1888); A. **248**, 162 (1888).

[2]) Tönnies, B. **11**, 1511 (1878).

[3]) Wallach, A. **239**, 35 (1887); A. **336**, 9 (1904); A. **340**, 10 (1905).

[4]) Wallach und Sieverts, A. **306**, 278 (1899).

[5]) Jul. Schmidt, B. **35**, 2323, 3727 (1902).

[6]) J. Schmidt, B. **35**, 2323, 3727 (1902); J. Schmidt und Leipprand, B. **37**, 532 (1904).

[7]) Wallach, A. **241**, 312 (1887); J. Schmidt und Austin, B. **36**, 1768 (1903); Thiele, B. **27**, 455 (1894).

[8]) J. Schmidt und Leipprand, B. **37**, 545 (1904).

[9]) J. Schmidt, B. **36**, 1775 (1903).

Ein Dinitrokörper bildet sich unter analogen Bedingungen aus Stilben, das *Diphenyldinitroäthan* $C_6H_5 \cdot CHNO_2 \cdot CHNO_2 \cdot C_6H_5$[1]) und ebenso aus Diphenylbutadiën, wo die Addition der Nitrogruppen in 1,4-Stellung erfolgt[2]):

$$C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CH(NO_2)C_6H_5.$$

Verbindungen, die die Gruppierung $C_6H_5 \cdot CH:CHR$ enthalten, liefern mit salpetriger Säure sogenannte *Pseudonitrosite,* deren Bildung mit der Zunahme der Negativität von R immer mehr zurücktritt. Sie sind im Gegensatz zu den obigen Nitrositen als bimolekulare *Nitrosonitrokörper* aufzufassen und sind ebenfalls durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Man erhält sie durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer Eisessiglösung des Äthylenkörpers oder durch Einleiten von nitrosen Gasen in die Äther- oder Ligroinlösung desselben.

Die Pseudonitrosite gehen beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder Säuren in die *Oxime von Nitrokörpern* über:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH : CH_2 \rightarrow \left(\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \quad\;\, | \quad\;\; | \\ \quad NO \;\; NO_2 \end{matrix}\right)_2 \rightarrow 2\,C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$$

Konzentrierte Schwefelsäure spaltet $N_2O_2H_2$ ab und erzeugt ungesättigte Nitrokörper; analog wirkt alkoholisches Kali oder Natriumäthylat, und aus der angesäuerten Lösung fällt der Nitrokörper aus.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad NO \end{matrix}\right)_2 = 2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2 + (NOH)_2$$

Reduktion liefert meist in kleiner Menge *Diamine,* neben *Oximen* bez. *Ketonen* oder Aldehyden, die aus den Mononitrokörpern (vgl. Reduktion Gr. XVIII, 1 (2. Bd., 221) hervorgehen.

Darstellung von Anetholpseudonitrosit. Man überschichtet 200—300 ccm verdünnte Schwefelsäure mit einer Lösung von 20 g Anethol in 1 l Ligroin, kühlt in der Kältemischung stark ab und läßt durch einen in die Säure tauchenden Tropftrichter eine konzentrierte Natriumnitritlösung ziemlich rasch zufließen. Das alsbald ausgeschiedene Nitrosit wird abgesogen, gewaschen und durch Lösen in heißem Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. 40 % Ausbeute[3]).

Pseudonitrosite sind dargestellt worden aus zahlreichen aromatischen Olefinderivaten, z. B. Anethol[4]), Safrol, Isosafrol, Eugenol, Isoeugenol[5]), Styrol, Phenylisokrotonester, Benzalaceton, Zimtaldehyd, Benzalacetophenon, Zyklopendadiën (Konstitution und Reaktionen der Pseudonitrosite)[6]).

Nitrosylchlorid addiert sich im selben Sinne z. B. an Anethol, Isosafrol, Methylisoeugenol, z. B.[7])

$$\left(\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad NO \quad Cl \end{matrix}\right)_2$$

9. Addition von Ozon.

Die bei der leicht erfolgenden Addition von Ozon an ungesättigte Verbindungen entstehenden *Ozonide* sind in einem besonderen Abschnitt dieses Buches (2. Bd., 397 ff.) behandelt. Das Verfahren kann auch benutzt werden, um die Anzahl der Doppelbindungen im Molekül festzustellen[8]).

---

[1]) J. Schmidt, B. 34, 3536 (1901). [2]) Wieland u. Stenzl, A. 360, 302 (1908).
[3]) Wallach und Müller, A. 332, 318 (1904).
[4]) Tönnies, B. 11, 1511 (1878); 13, 1845 (1880); 20, 2982 (1887).
[5]) Angeli, G. 23, 124 (1893); 25, 188 (1895); 26, I, 11 (1896); 29, I, 275 (1899); Wallach, A. 332, 305 (1904).
[6]) Wieland, B. 36, 2558 (1903); A. 328, 154 (1903); 329, 225 (1903); A. 360, 308 (1908).
[7]) Wallach, A. 332, 330 ff. (1904). [8]) Molinari u. Fenaroli, B. 41, 2785 (1908).

10. Addition von Ammoniak und aliphatischen Aminen.

Die Addition von Ammoniak an ungesättigte Säuren, Ketone usw. erfolgt stets in der Richtung, daß die Aminogruppe das vom Karbonyl entferntere Kohlenstoffatom aufsucht. Sie vollzieht sich in verschieden leichter Weise.

Malein- und Fumarsäure addieren Ammoniak, wenn man sie mit überschüssigem wäßrigen oder alkoholischen Ammoniak 20 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Man dampft dann ein und setzt Salzsäure hinzu, wodurch nach einiger Zeit Kristallisation eintritt. Die geringe Ausbeute an *Asparaginsäure* (30—35 %) wird durch anderweitige Umsetzungen veranlaßt[1]).

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH + NH_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

Krotonsäure und Akrylsäure addieren schon bei 100—110° [2]); erstere liefert *β-Aminobuttersäure* $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Zur Gewinnung der Säure dampft man ein, entfernt das Ammoniak durch Erwärmen mit Bleioxyd und behandelt zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff. Der erhaltene Sirup kristallisiert leicht beim Impfen.

Die Ester der ungesättigten Säuren liefern entsprechende Aminosäureester, und zwar auch schon bei 100—110°. Genau so wird auch Methylamin addiert. Fumar- und Maleinsäureester gehen über in *Methylasparaginsäureester* $COOR \cdot CH_2 \cdot CH(NHCH_3) \cdot COOR$ (neben dem Methylamid der Säure)[3]).

Indirekt lassen sich Aminosäuren erhalten durch Addition von Hydroxylamin und Reduktion der Oxyaminosäuren. (Vgl. 11 und Reduktion Gruppe XVII, 2. Bd., 220.)

Doppelt ungesättigte Säuren nehmen beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak im Rohr bei etwa 140—150° zwei NH_3 auf. Mukonsäure (bez. ihr Amid) gibt das *Dilaktam* der *β-β-Diaminoadipinsäure*[4]).

$$NH_2CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CONH_2 + 2\,NH_3 = NH_2CO \cdot CH_2 \cdot \underset{NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CONH_2 \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} \overline{ | \; NH} \\ CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ NH \text{———}| \end{array}$$

Sorbinsäure liefert eine *Diaminokapronsäure*, *β*-Vinylakrylsäure eine *Diaminovaleriansäure*[5]).

Über die Addition von Ammoniak an ungesättigte Ketone ist folgendes bekannt. Mesityloxyd addiert schon beim Schütteln mit starkem wäßrigen Ammoniak unter Bildung von *Diacetonamin*[6]).

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3 + NH_3 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

---

[1]) Engel, C. r. 104, 1805 (1887).

[2]) Engel, C. r. 106, 1677 (1888); E. Fischer und Röder, B. 34, 3755 (1901); V. Wender, G. 19, 437 (1889); C. 1889, II, 490.

[3]) Körner und Menozzi, G. 17, 226 (1887); B. 22, Ref. 86 (1888); G. 19, 422 (1889); B. 22, Ref. 735 (1889).

[4]) Koehl und Dinter, B. 36, 172 (1903).

[5]) E. Fischer und Schlotterbeck, B. 37, 2357 (1904); E. Fischer und Raske, B. 38, 3607 (1905).

[6]) Sokoloff und Latschinoff, B. 7, 1387 (1874).

Phoron (I) nimmt in der Kälte zwei NH_3 auf, besonders beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak unter Druck[1]) unter Bildung von *Triacetondiamin* (II). Erwärmt man jedoch die Mischung oder läßt sie acht Tage lang stehen, so erhält man beim Ausäthern reines *Triacetonamin* (III)[2]).

$$\text{I}\ CO\begin{cases}CH:C(CH_3)_2\\CH:C(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow \text{II}\ CO\begin{cases}CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2\\CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2\end{cases} \longrightarrow \text{III}\ CO\begin{cases}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ \qquad\qquad >NH\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{cases}$$

Analog verhält sich Mesityloxyd bez. die Vinylketone gegen Methylamin bez. Diäthylamin, Piperidin u. a.[3]), z. B.

$$CH_2:CH\cdot CO\cdot R + NH(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$$

Verhalten des Phorons gegen substituierte Amine und Äthylendiamin vgl. Guareschi[4]).

Auch Kohlenwasserstoffderivate vermögen Ammoniak zu addieren, so das Vinylchlorid, das in *Aethylendiamin* übergeht[5]):

$$CH_2:CHCl + 2NH_3 = NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + HCl$$

11. Addition von Hydroxylamin.

Die Addition von Hydroxylamin an Doppelbindungen erfolgt genau wie die des Ammoniaks, d. h. die Gruppe NHOH sucht die vom Karbonyl entferntere Stellung auf; die Anlagerung findet indessen nur statt, wenn die Doppelbindung dem Karbonyl oder Karboxyl direkt benachbart ist.

Nicht bei allen $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren erfolgt Addition. Bei Fumar- und Maleinsäure ist sie nicht gelungen, leicht dagegen bei der Zimtsäure.

Darstellung von β-Oxyamino-β-phenylpropionsäure. Man löst 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin (7 g) in absolutem siedendem Methylalkohol (75 ccm), versetzt sofort mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol, kühlt mit Eis, saugt vom Kochsalz ab und setzt zu der wieder erhitzten Lösung allmählich 1 Mol. (7,4 g) Zimtsäure oder Methylzimtsäure (8 g). Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler kristallisiert beim Erkalten und Einengen die Oxyaminosäure aus. Auch durch freies Hydroxylamin — dargestellt aus tertiärem Hydroxylaminphosphat nach Uhlenhut[6]) — ist die Säure bequem gewinnbar.

Ebenso reagieren α-Methylzimtsäure, Atropasäure, Phenylisokrotonsäure usw.[7]).

Komplizierter verläuft die Reaktion beim Akrylsäureester, der *Hydroxylamino-diakrylsäureester* $N(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot COOR)_2$ neben Hydroxamsäureabkömmlingen gibt[8]).

An α-β-ungesättigte Ketone, bei denen diese Additionsfähigkeit am längsten bekannt ist, lagert sich ebenfalls Hydroxylamin an, und zwar besonders leicht, wenn das β-Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Die Additionsprodukte reduzieren Fehlings Lösung und lassen sich durch **Quecksilberoxyd** zu einem in Lösung blauen *Nitrosoketon* oxydieren. Ist das β-Kohlenstoffatom sekundär gebunden, so entsteht bei der Oxydation eine Oximgruppe. In der hydroaromatischen Reihe findet meist gleichzeitige Oximierung statt. So liefert

[1]) Chem. Fabrik vorm. Schering, D.R.P. 98705 (1898).
[2]) Guareschi, B. 28, Ref. 160 (1895).
[3]) Hochstetter und Kohn, M. 24, 773 (1903); Kohn, M. 25, 135 (1903); Blaise und Maire, C. r. 142, 215 (1906). [4]) Guareschi, B. 28, Ref. 161 (1895).
[5]) Engel, C. r. 104, 1621 (1887). [6]) Uhlenhut, A. 311, 117 (1900).
[7]) Posner, B. 36, 4308 (1903); 38, 2316 (1905); 39, 3706 (1906).
[8]) Harries und Haarmann, B. 37, 252 (1904).

das Dimethylzyklohexenon (I), ebenso wie andere ähnlich gebaute Verbindungen, leicht ein *Oxyaminoxim* (II), und zwar schon innerhalb 24 Stunden, das Karvon (III) ebenfalls ein solches (IV), aber erst innerhalb acht Tagen. Die erstere Verbindung liefert bei der Oxydation eine Nitrosoverbindung, letztere, das *Oxyaminokarvoxim*, ein Dioxim[1]).

I CH_3, $CH_3\cdot$, : O ⟶ II CH_3, — NHOH, H_2, :NOH III O :, CH_3, $CH_2:C\cdot CH_3$ ⟶ IV HON:, CH_3, — H, H · NHOH, $CH_2:C\cdot CH_3$

Bei isomeren ungesättigten Ketonen kann das Verhalten gegen Hydroxylamin zur Unterscheidung benutzt werden. So verhalten sich die Allyl- und Propenylalkylketone

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot R \text{ und } CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot R$$

verschieden. Bei Verwendung von 2 Mol. Hydroxylamin, das frei von Alkali sein muß, erhält man aus letzteren in Wasser lösliche Oxyaminoxime, während die $\Delta\beta,\gamma$-Ketone nur ein Monoxim liefern[2]). Ebenso wie die Propenylverbindungen verhalten sich die Vinylketone[3]):

$$CH_2:CH\cdot CO\cdot R \rightarrow NHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOH)\cdot R$$

Man kann daher aus der bloßen Anlagerung von Hydroxylamin bei einem ungesättigten Keton schon mit Sicherheit auf die α-β-Stellung der Doppelbindung schließen[4]).

Nicht immer bilden die ungesättigten Ketone auch zugleich Oxime. Unter bestimmten Bedingungen kann man die Oximbildung hintertreiben und die Hydroxylaminanlagerung in den Vordergrund treten lassen. So bildet Mesityloxyd mit salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen in wäßriger Lösung *Diacetonhydroxylamin:*

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3 + NH_2OH\cdot HCl = (CH_3)_2\underset{\substack{|\\ NHOH\cdot HCl}}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

in der Kälte dagegen, bei sechs- bis achttägigem Stehen damit, das normale Oxim. Freies Hydroxylamin erzeugt in der Kälte beide Verbindungen[5]). Das doppelt ungesättigte Phoron nimmt zwei Moleküle Hydroxylamin an den Doppelbindungen auf bei Verwendung der freien Base, unter Bildung von Triacetondihydroxylamin:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(NHOH)CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NHOH)(CH_3)_2$$

Ist zugleich freies Natriumäthylat zugegen, so addiert sich 1 Mol. Hydroxylamin an die beiden Doppelbindungen, indem Triacetonhydroxylamin entsteht[6]):

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CO\cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C\cdot N(OH)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

---

1) Harries u. Matfus, B. 32, 1340 (1899); Wallach, A. 279, 368 (1894); Harries u. Mayrhofer, B. 32, 1345 (1899). 2) Blaise, C. r. 138, 1106 (1904); C. 1904, I, 1551.

3) Blaise und Maire, C. r. 142, 215 (1906).

4) Vgl. z. B. Harries und Roeder, B. 32, 3357 (1899) beim Pulegon und Isopulegon; ferner Diels und Abderhalden, B. 37, 3095 (1904) beim Cholestenon.

5) Harries und Jablonski, B. 31, 1371 (1898); Harries und Gley, B. 31, 1808 (1898).

6) Harries und Lehmann, B. 30, 2731 (1897).

Über Addition von Hydroxylamin an Methyl-zyklohexenon vgl. Harries und Jablonski[1]), an Kampferphoron Harries und Matfus[2]), an Dypnon Harries und Gollnitz[3]).

12. Addition von Anilin und Phenylhydrazin (Hydrazin).

Die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an ungesättigte Verbindungen zeigt die gleichen Regelmäßigkeiten hinsichtlich des Ortes der Anlagerung wie Ammoniak und Hydroxylamin u. a. Die α-β-ungesättigten Verbindungen lagern den Anilinrest in β-Stellung an, und bei β-γ-ungesättigten Säuren ist dasselbe beobachtet worden. Besonders leicht addieren sich die genannten Basen an Alkyliden- bez. Arylidenmalonester an, schon beim einfachen Erhitzen in Benzollösung[4]):

$$C_6H_5 \cdot CH : C(COOR)_2 \rightarrow C_6H_5\,CH(NHC_6H_5) \cdot CH(COOR)_2.$$

Schwieriger addiert sich Anilin an die zweibasischen Säuren, so an Maleinsäure, deren Anhydrid aber beim Erhitzen mit Anilin leicht *Phenylasparaginanil*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH - CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2 - CO \end{matrix} \!\!> N \cdot C_6H_5$$

liefert[5]).

Die ungesättigten einbasischen Säuren addieren Anilin sehr glatt bei höherer Temperatur unter Bildung von *Anilinofettsäureaniliden*[6]):

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH \rightarrow \\ CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \end{matrix}\right. CH_3 \cdot CH \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$$

$$CH_2 : C(CH_3) \cdot COOH \rightarrow CH_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$$

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. der Säure mit 2—2½ Mol. frisch destillierten Anilins im Ölbade 3—4 Stunden auf 180—190°. Nach dem Erkalten wird mit 15—20 %iger Salzsäure durchgerührt, wobei das meist schwer lösliche salzsaure Salz des Anilinofettsäureanilids entsteht, das durch Soda oder Ammoniak zerlegt wird.

Diese Anilide können mit Vorteil zur Unterscheidung von Isomeren benutzt werden. — Ein analoges Verhalten ist bei vielen α-substituierten Akrylsäuren beobachtet worden[7]).

Sehr leicht addiert sich Phenylhydrazin an verschiedene ungesättigte Säuren, unter gleichzeitigem Wasseraustritt und Bildung von *Pyrazolidonen*, so z. B. bei den Krotonsäuren u. a.[8]).

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot CH = CH \end{matrix} \!\!\diagup COOH = \begin{matrix} NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_3\,CH \text{———} CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

Mit zweibasischen Säuren bilden sich schon beim Kochen der wäßrigen Lösungen mit Phenylhydrazin die Additionsprodukte, besser jedoch durch direktes Zusammenerhitzen im Ölbade auf ca. 125°.

---

[1]) Harries und Jablonski, B. 31, 1382 (1898).
[2]) Harries und Matfus, B. 32, 1343 (1899).
[3]) Harries und Gollnitz, A. 330, 229 (1903).
[4]) Blank, B. 28, 145 (1895). [5]) Anschütz, A. 239, 150 ff. (1887).
[6]) Autenrieth und Pretzell, B. 36, 1262 (1903).
[7]) Blaise und Luttringer, Bl. [3] 33, 760 (1905).
[8]) Knorr und Duden, B. 25, 759 (1892); 26, 103, 109 (1893).

Maleïnsäure wie Fumarsäure ergeben so *1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-karbonsäuren* neben dem *Phenylhydrazino-bernsteinsäure-dihydrazid* [1])

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5 \end{array}$$

Ölsäure und Elaidinsäure sind unfähig, Anlagerungsprodukte zu bilden [1]).

α-β-ungesättigte Aldehyde und Ketone unterliegen einer ganz analogen Reaktion. So addiert sich Phenylhydrazin an Akroleïn schon in verdünnter ätherischer Lösung unter gleichzeitiger Kondensation zu *Phenylpyrazolin*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \\ CH_2 : CH \cdot CHO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \text{———} N \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \end{array} + H_2O$$

und ebenso an Mesityloxyd zu *Trimethylphenylpyrazolin* [2]). Auch andere $\Delta^{\alpha,\beta}$-Ketone verhalten sich genau so, die Vinylalkylketone, z. B. $CH_2:CH \cdot CO \cdot R$; mit Hydrazin entstehen ebenso *Pyrazoline* [3]).

Die fertigen Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde zeigen diese Additionsreaktion beim Kochen ihrer Eisessiglösung. So geht z. B. das Zimtaldehydphenylhydrazon in 1,5-Diphenylpyrazolin über [4]).

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \text{———} N \\ \qquad | \qquad\qquad \| \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \end{array}$$

Die Skraupsche Chinolinsynthese ist nach Blaise und Maire [5]) am besten durch Anlagerung von Anilin an Akroleïn und nachfolgende Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu erklären:

$$CH_2 : CH \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH = C_9H_7N + H_2 + H_2O$$

13. Addition von Harnstoff und Semikarbazid.

Die Addition von Harnstoff ist bisher selten beobachtet worden; sie läßt sich herbeiführen bei *α-β*-ungesättigten Säuren, wobei unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zwischen der einen Aminogruppe und dem Karboxyl Ringschluß eintritt unter Bildung von *Hydro-urazilen* [6]):

$$\begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{r} NH_2 \\ | \\ NH_2 \cdot CO \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot NH \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \end{array} + H_2O$$

Die Anlagerung gelingt z. B. bei Akryl-, Kroton-, Methakryl- und Zimtsäure.

Zur Darstellung erhitzt man z. B. 40 g Krotonsäure mit 30 g Harnstoff im Ölbade auf 210—220°, wobei bei 200° stürmisch Gase entweichen. Wenn die Reaktion schwächer geworden ist, wird nach dem Erkalten die feste Masse in 400 ccm siedendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten 14—15 g *Methylhydrourazil* (25 % Ausbeute) ausscheiden.

Eine Reihe von *α-β*-ungesättigten Ketonen nehmen außer an der Ketogruppe auch an der Doppelbindung noch ein Molekül Semikarbazid auf unter Bildung von *Semikarbazino-semikarbazonen,* so z. B. das α-Isomethylheptenon $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, wenn man es mit überschüssigem Semikarbazidchlorhydrat, Natriumacetat und Alkohol 24 Stunden stehen läßt und dann durch Wasser fällt [7]). Diese Doppelverbindungen sind zuweilen leichter zu erhalten als die normalen Semikarbazone. Das Produkt aus Zitronellal ist

[1]) Duden, 26, 117, 118 (1893). [2]) E. Fischer u. Knoevenagel, A. 239, 194 (1887).
[3]) Blaise u. Maire, C. r. 142, 215 (1906). [4]) Auwers u. Müller, B. 41, 4230 (1908).
[5]) Blaise u. Maire, Bl. [4] 3, 667 (1908).
[6]) E. Fischer und Roeder, B. 34, 3751 (1901). [7]) Tiemann, B. 33, 562 (1900).

bei Verwendung von 2 Mol. Semikarbazid sofort kristallinisch zu erhalten, während das Semikarbazon ölig bleibt[1]). Auch Mesityloxyd und Phoron zeigen das gleiche Verhalten, wenn man von vornherein 2 Mol. Semikarbazid bei Gegenwart von Kaliumacetat einwirken läßt.

$$(CH_3)_2C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)\,CH_2 \cdot \underset{\underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}{\|}}{C} \cdot CH_3$$

Semikarbazino-semikarbazon des Mesityloxyds

$$(CH_3)_2C : CH \cdot \underset{\underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$$

Semikarbazino-semikarbazon des Phorons

Beim Phoron wird also nur an einer Doppelbindung addiert, und zwar findet, wie es scheint, die Addition mit der „Harnstoffseite" des Semikarbazids statt. Benzalaceton $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ addiert nicht, so daß also gewisse Gruppen, wie Phenyl, die Anlagerung zu verhindern scheinen[1]).

Das Verhalten der α-β-ungesättigten Ketone gegen Semikarbazid kann ebenso wie das gegen Hydroxylamin in gewissen Fällen zur Unterscheidung von $\Delta\beta,\gamma$-Ketonen benutzt werden, da diese an der Doppelbindung nicht addieren. So liefern die Allylalkylketone $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ sofort Monosemikarbazone, die isomeren Propenylketone $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$: dagegen *Semikarbazino-semikarbazone*[2]), z. B.

$$\underset{\displaystyle NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2}{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2} \text{———} \underset{\underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}{\|}}{CH \cdot C_2H_5}$$

Beim Umkristallisieren spalten diese Verbindungen zuweilen Semikarbazid ab, das dann Anlaß zur Bildung von *Hydrazodikarbonamid* gibt (Rupe, Blaise). Weitere Literatur vgl. bei Blaise und Maire[3]) (Vinylalkylketone), Semmler[4]) (Umbellulon).

14. Addition von Diazomethan und Diazoessigester.

Die Addition von Diazomethan (2. Bd., 340) an die Ester α-β-ungesättigter Säuren vollzieht sich in der Weise, daß das Kohlenstoffatom des Diazomethans an das β-Kohlenstoffatom der ungesättigten Säure tritt und sich eine *Pyrazolinkarbonsäure* bildet:

$$\begin{matrix} R \cdot CH \\ \| \\ COOR_1 \cdot CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ N \end{matrix}\!\!>\!N = \begin{matrix} R \cdot CH - CH \\ | \\ COOR_1 \cdot CH - NH \end{matrix}\!\!>\!N \xrightarrow{\text{Oxydation}} \begin{matrix} R \cdot C - CH \\ \| \\ COOR_1 \cdot C - NH \end{matrix}\!\!>\!N$$

Alkyl-pyrazolinkarbonsäure — Alkyl-pyrazolkarbonsäure

Die Konstitution des Anlagerungsproduktes ergibt sich aus der Oxydation, wobei einheitliche *Alkylpyrazolkarbonsäuren* entstehen. Die Addition selbst vollzieht sich sehr leicht schon bei niedriger Temperatur in ätherischer Lösung[5]).

Diazomethan addiert sich ebenfalls quantitativ an Fumar- oder Maleïnsäureester unter Bildung von *Pyrazolin-4,5-dikarbonsäureester*[6]).

Ganz entsprechend sind die Additionsvorgänge bei der Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen, die schon vorher von

---

[1]) Rupe u. Schlochoff, B. 36, 4377 (1903). [2]) Blaise, C. r. 138, 1106 (1904).
[3]) Blaise u. Maire, C. r. 142, 215 (1906). [4]) Semmler, B. 41, 3991 (1908).
[5]) v. Pechmann und Burkard, B. 33, 3590, 3595, 3597 (1900).
[6]) v. Pechmann, B. 27, 1890 (1894).

Buchner untersucht waren. Besonders eignen sich die ungesättigten Säureester, weniger sind Kohlenwasserstoffe zur Anlagerung geneigt. Die entstehenden *Pyrazolinkarbonsäureester* sind durch Brom leicht in Pyrazolderivate überführbar und gehen bei der Destillation unter Stickstoffabgabe in *Trimethylenkarbonsäureester* über [1]):

```
CH2    CH·COOR             CH2 — CH·COOR                 CH2 —— C·COOR
||     |  >N      ——>      |         >N       ——>        |         \\N
COOR·CH  N//              COOR·CH —— N//                COOR·CH — NH/
Akrylsäure- Diazoessig-                                  Pyrazolindikarbonsäureester
ester       ester

                 CH — C·COOR
        ——>      ||       \\N
             COOR·C — NH/
             Pyrazoldikarbonester
```

Darstellung von Pyrazolin-3,4,5-trikarbonester. Man mischt Fumarsäureester und Diazoessigester in äquimolekularen Mengen (ein kleiner Überschuß von letzterem ist vorteilhaft), und erwärmt 40 g des Gemisches mit 80 ccm Ligroin (70—80°) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden. Danach gießt man das Ligroin von dem ausgeschiedenen dicken Öl ab, das nach dem Impfen mit einem Kristall bald erstarrt. Ausbeute sehr gut [2]).

Addition an Zimtsäureester vgl. Buchner und Dessauer [3]), an α-Bromzimtsäureester vgl. Buchner und Fritsch [4]).

15. Anlagerung von schwefligsauren Salzen und schwefliger Säure.

Die Salze der schwefligen Säure lassen sich an die verschiedensten ungesättigten Verbindungen addieren, an Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone und Basen, schlecht dagegen an Kohlenwasserstoffe.

Die Addition erfolgt nicht bloß an α-β-ungesättigte Verbindungen, bei diesen aber vorzugsweise und dann wohl immer so, daß der schwefelhaltige Rest an das von der sauerstoffhaltigen Gruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt.

Allylalkohol nimmt beim Kochen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbisulfit die Elemente der schwefligen Säure auf und bildet *oxypropan-sulfonsaures Kalium* [5]) $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3K$. Der Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH.CH_2OH$ gibt bei achtstündigem Kochen mit Natriumbisulfit eine weiße, zerfließliche Natriumbisulfitverbindung, Geraniol und Zitronellol addieren ebenso, ersteres zwei Moleküle Natriumbisulfit an beide Doppelbindungen [6]) (weiße, zerfließliche Salze).

Ungesättigte Säuren addieren zuweilen schweflige Säure. Kocht man Zimtsäure mit einem Molekül neutralem Sulfit K_2SO_3 in wäßriger Lösung, so erhält man (nach zwölf Stunden) beim Ansäuern mit Essigsäure das saure Kaliumsalz der *Phenylsulfopropionsäure* kristallinisch ausgeschieden. Die (aus dem Bleisalz gewonnene) freie Säure $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot COOH$ läßt sich mit konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen; beim Erhitzen mit Alkali wird glatt Zimtsäure zurückgebildet [7]).

Ebenso addiert sich an Fumar- und Maleïnsäure Kaliumsulfit, indem *sulfobernsteinsaures Kalium* entsteht, das beim Erhitzen mit Kalihydrat bis

[1]) Buchner, A. 273, 228 (1893). [2]) Buchner, A. 273, 239 (1893).
[3]) Buchner und Dessauer, B. 26, 258 (1893).
[4]) Buchner und Fritsch, B. 26, 256 (1893).
[5]) M. Müller, B. 6, 1442 (1873); Marckwald und Frahne, B. 31, 1864 (1898).
[6]) Labbé, Bl. [3] 21, 1077 (1899).
[7]) Strecker und Valet, A. 154, 63 (1870); Labbé, Bl. [3] 21, 1077 (1899); C. 1900 I. 258.

zum Schmelzen Fumarsäure regeneriert [1]). Itakon-, Zitrakon- und Mesakonsäure liefern mit Kaliumsulfit untereinander identische *Sulfobrenzweinsäuren* [2]).

Besonders wichtig ist das Verhalten der Sulfite und Bisulfite gegen ungesättigte Aldehyde. Akroleïn geht durch Natriumbisulfit unter starker Erwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine Sulfonsäure der Bisulfitverbindung $CH_2(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$ über, aus der Säuren wie Alkalien den einen Rest unter Bildung der *Propionaldehyd-sulfosäure* $SO_3Na \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ abspalten [3]). Ebenso bildet Krotonaldehyd eine *Butanol-disulfosäure* $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3H$, die schon beim Einleiten von Wasserdampf *Butyraldehyd-sulfosäure* $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ liefert [4]). Andererseits scheint der Eintritt eines Radikals in die α-Stellung die Anlagerung eines zweiten Bisulfitmoleküls zu verhindern, denn die α-Alkylakroleïne liefern nach Sommelet [5]) nur normale Bisulfitverbindungen.

Zimtaldehyd gibt beim Schütteln mit kalter konzentrierter Natriumbisulfitlösung die normale, schwer lösliche Doppelverbindung $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot SO_3Na$, die beim Kochen mit Wasser zerlegt wird in *Zimtaldehyd* und die *Hydrosulfosäure der Bisulfitverbindung* [6]):

$$2\,C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot SO_3Na = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO + C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3Na$$

Beim Kochen mit überschüssigem Bisulfit entsteht sogleich letztere Verbindung, die durch Alkali wieder in *Zimtaldehyd,* durch verdünnte Schwefelsäure aber nur in die lösliche *Zimtaldehyd-hydrosulfonsäure* $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ umgewandelt wird (Heusler).

Besonders gut erfolgt die Anlagerung an die Äthylenbindung, wenn man nicht Bisulfit, sondern neutrales Sulfit bei Gegenwart von Bikarbonat oder Natriumsulfit einwirken läßt oder durch Einleiten von Kohlensäure das freiwerdende Alkali abstumpft. Aus der Lösung kann man durch Natronlauge aber nur 75 % an Zimtaldehyd wiedergewinnen. Möglicherweise entstehen dabei isomere Hydrosulfonsäuren [7]).

Von besonderer Bedeutung war die Untersuchung dieser Verhältnisse bei den sonst so ähnlichen Aldehyden Zitral und Zitronellal.

Das einfach ungesättigte Zitronellal wird durch freie schweflige Säure weitgehend verändert. Die normale Bisulfitverbindung entsteht nur, wenn man Zitronellal mit gewöhnlicher Bisulfitlauge, die durch Hindurchsaugen von Luft von freiem Schwefeldioxyd befreit ist, unter Zusatz von Eis schüttelt oder auch durch eine konzentrierte Lösung von Natriumsulfit bei Gegenwart von nicht zu großen Mengen Natriumbikarbonat

$$CH_2 : C(CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot SO_3Na$$

Diese Verbindung wird schon durch Soda oder Alkali quantitativ gespalten. Die *Hydrosulfonsäure* dieser Bisulfitverbindung entsteht sehr leicht, wenn man letztere oder freies Zitronellal mit überschüssigem Natriumbisulfit, welches etwas Sulfit enthält, erwärmt, als äußerst zerfließliches Natriumsalz der Formel $C_9H_{18}(SO_3Na) \cdot CHOH \cdot SO_3Na$. Verdünnte Lauge spaltet hieraus den an die Aldehydgruppe gebundenen Bisulfitrest ab unter Bildung der *Zitronellalhydrosulfonsäure* $C_9H_{18}(SO_3Na) \cdot CHO$, aus der selbst in der Siedehitze durch Natron kein Zitronellal mehr zurückgebildet wird [8]).

Das doppelt ungesättigte Zitral gibt zunächst sehr rasch die normale Bisulfit-

---

[1]) Messel, A. 157, 15 (1871). [2]) Wieland, A. 157, 34 (1871).
[3]) M. Müller, B. 6, 1442 (1873). [4]) Haubner, M. 12, 546 (1891).
[5]) Sommelet, A. ch. [8] 9, 566—570 (1906).
[6]) Heusler, B. 24, 1805 (1891). [7]) Tiemann, B. 31, 3304 (1898).
[8]) Tiemann, B. 31, 3306 ff. (1898); B. 32, 817 (1899).

verbindung beim Schütteln mit Bisulfit, welches etwas freie Essigsäure enthält (oder mit $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ und etwas mehr als 1 Mol. Eisessig). Sie wird durch Soda oder Natronlauge mit einem Verlust von 10—15 % wieder in Zitral übergeführt. Behandelt man sie mit überschüssigem Bisulfit, welches dauernd saure Reaktion behalten muß, bei etwas erhöhter Temperatur mehrere Stunden, so bildet sich quantitativ die *stabile Dihydrosulfonsäure des Zitrals* $C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot CHO$, die durch Alkali auch bei 100° noch nicht zersetzt wird[1]). Schüttelt man Zitral mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumsulfit und sorgt dafür, daß das frei werdende Alkali

$$C_9H_{15} \cdot CHO + 2\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot CHO + 2\,NaOH$$

durch Essigsäure oder eine ausreichende Menge von Natriumbikarbonat oder anderem abgestumpft wird, so erhält man das Salz der *labilen Zitraldihydrosulfonsäure*, das durch Alkali quantitativ in Zitral und Natriumsulfit gespalten wird[2]). Unter den letztgenannten Umständen wird Zitronellal gar nicht angegriffen, was eine glatte Trennung beider Aldehyde ermöglicht[3]).

Auch ungesättigte Ketone vereinigen sich ebenfalls zuweilen mit Natriumbisulfit. Mesityloxyd wird davon allmählich gelöst zu *Isobutylmethylketonsulfosäure* $(CH_3)_2\,C(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, woraus konzentrierte Natronlauge das Mesityloxyd zurückbildet. Ebenso vereinigt sich Phoron, aber viel langsamer, damit unter Bildung von *Di-isobutylketon-disulfosäure*[4])

$$(CH_3)_2\,C(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_3Na)(CH_3)_2.$$

Auch wäßrige schweflige Säure addiert sich an einige α-β-ungesättigte Ketone, so an 1,3-Dimethyl-zyklohexen-3-on-5, an Karvon, an Äthylidenacetessigester, an Benzylidenaceton. Leichter aber gelingt die Addition mit Natriumbisulfit, z. B. beim Allylaceton, Benzal-acetophenon, wobei ebenfalls, wie oben, *Hydrosulfonsäuren* entstehen[5]).

Karvon liefert mit neutralisierter Bisulfitlösung gekocht eine *Dihydrosulfonsäure*, die zu seiner Isolierung dienen kann[6]). Solche labilen Hydrosulfonsäuren, die auch gut durch Behandeln der Ketone mit Natriumsulfit und Bikarbonat entstehen, sind öfter mit Erfolg zur Reindarstellung benutzt worden, z. B. beim Isomethylheptenon[7]).

Auch bei einigen ungesättigten Basen, den Chinabasen, ist die Addition von schwefliger Säure beobachtet worden; so addiert Chinin langsam bei niedriger Temperatur, leichter aber Konchinin[8]):

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2SO_3 + SO_2 = C_{20}H_{26}N_2S_2O_7.$$

16. Anlagerung von Merkaptanen der aliphatischen und aromatischen Reihe, sowie von Schwefelwasserstoff.

Merkaptane addieren sich an α-β-ungesättigte Karbonylverbindungen unter dem Einfluß von gasförmiger **Salzsäure** oder in Eisessig durch **Chlorzink**, wobei in den Ketonen häufig noch die Ketogruppe unter Merkaptolbildung mitreagiert. Die Aufnahme des schwefelhaltigen Restes erfolgt in β-Stellung zum Karbonyl.

So liefert z. B. Mesityloxyd ein *Thio-äthylmerkaptol* folgender Formel:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,C_2H_5SH = (CH_3)_2C(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3 + H_2O$$

---

1) Tiemann und Semmler, B. 26, 2710 (1893); Tiemann, B. 31, 3313 (1898).
2) Tiemann, B. 31, 3315 (1898). 3) Tiemann, B. 32, 816, 818 (1899).
4) Pinner, B. 15, 592 (1882); Harries, B. 32, 1326 (1899).
5) Knoevenagel, B. 37, 4038 (1904).
6) Labbé, Bl. [3] 23, 250 (1900). 7) Tiemann, B. 33, 561 (1900).
8) Königs und Schönewald, B. 35, 2980 (1902).

Bei höheren Merkaptanen, Amyl-, Phenylmerkaptan, tritt manchmal nur Addition, keine Kondensation ein, so beim Benzalacetophenon, wobei *Phenylthiobenzyl-acetophenon* $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsteht. Doppelt ungesättigte Ketone, aliphatische wie aromatische, reagieren nur mit der Äthylenbindung, so das Phoron [1]):

$$(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)(CH_3)_2$$

In sehr glatter Weise erfolgt die Addition unter dem Einfluß von etwas **Piperidin** oder **Natriumäthylat,** wobei niemals Kondensation am Karbonyl eintritt. An doppelt ungesättigte Ketone kann man sowohl ein wie zwei Moleküle Merkaptan addieren. Zahlreiche Verbindungen lassen sich so in kristallisierter Form erhalten [2]). Aus Dibenzalaceton erhält man

$C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und $(C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5)CH_2)_2CO$
Phenylthiobenzyl-benzalaceton Di-phenylthio-dibenzylaceton

Auch ungesättigte Säuren sind zur Addition in manchen Fällen befähigt. Häufig sind hier, wie auch oben, die Oxydationsprodukte der Anlagerungsreaktion leichter zu isolieren als die Additionsprodukte selbst. Akrylsäure gibt so z. B. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Zimtsäure gibt in Eisessig-Salzsäure sehr leicht *Thiophenylhydrozimtsäure* $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5)CH_2 \cdot COOH$, ebenso α-Phenylzimtsäure, nicht dagegen α-Methyl- und α-Äthylzimtsäure [3]).

Auch Kohlenwasserstoffe können Merkaptane addieren, und zwar geht der schwefelhaltige Rest an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom. Trimethyläthylen addiert z. B. in Eisessig bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Thiophenol (nicht Äthylmerkaptan); man erhält nach der Oxydation die Verbindung $(CH_3)_2CH \cdot CH(SO_2C_6H_5)CH_3$. Styrol geht über in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SC_6H_5$. Stilben addiert nicht, dagegen manche Terpene, wie Menthen [4]).

Einige α-β-ungesättigte Ketone vermögen sich mit Schwefelwasserstoff zu vereinigen. Ein solches Produkt ist das schon seit langem bekannte Schwefelwasserstoff-Karvon, das sich gut zur Isolierung des Karvons eignet und bei Gegenwart von Alkohol und Ammoniak entsteht [5]). Über analoge Verbindungen vgl. Wallach [6]).

17. Anlagerung von Blausäure.

Die Addition von Blausäure an die Doppelbindung erfolgt nur bei Anwesenheit ungesättigter oder negativer Gruppen, also bei Ketonen, Säuren oder deren Nitrilen, und zwar in derselben Weise wie bei den bisher genannten Additionen.

So lagert sich Blausäure an Krotonnitril unter Bildung von *Brenzweinsäurenitril,* aber nur mit geringer Ausbeute [7]):

$$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CN + HCN = CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$$

Leicht gelingt die Anlagerung bei den Estern ungesättigter Säuren, wenn an dem einen Äthylenkohlenstoff zwei negative Radikale sich befinden, wie z. B.

[1]) Posner, B. 34, 1395 (1901); 35, 799 (1902); 37, 502 (1904).
[2]) Ruhemann, P. Ch. S. 20, 251 (1904); Soc. 87, 17, 461 (1905).
[3]) Posner, B. 40, 4788 (1907). [4]) Posner, B. 38, 646 (1905).
[5]) Varrentrapp, 1849; Flückiger, B. 9, 469 (1876).
[6]) Wallach, A. 279, 385, 388 (1894); A. 343, 32 (1905).
[7]) Claus, A. 191, 33 (1878).

bei den Alkylidenmalonestern. Die Anwendung freier Blausäure ist nicht nötig, eine wäßrige Lösung von Zyankalium bewirkt das gleiche. So liefert Benzalmalonester in alkoholischer Lösung *Zyanbenzylmalonester* $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(COOR)_2$, der aber sofort durch das freiwerdende Alkali verseift und unter Abgabe von Kohlensäure in *Phenyl-zyanpropionsäure* $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot COOH$ übergeführt wird. Analog verhält sich Kumarin[1]). Der doppelt ungesättigte Zinnamylidenmalonester addiert Zyankalium (nicht Blausäure), und zwar in 1,2-Stellung unter Bildung von *Zinnamenyl-bernsteinsäure* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$[2]).

Daß die Anwesenheit freier Blausäure häufig zur Addition nicht genügt, ja daß die Gegenwart starker Basen die Anlagerung sehr begünstigt, ist dann durch besondere Untersuchungen von Lapworth festgestellt worden. α-Phenylzimtsäurenitril gibt beim Schütteln mit konzentrierter Zyankaliumlösung mehr als 30 % *Diphenylbernsteinsäurenitril:*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CH \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \end{matrix}$$

$\Delta^{\alpha,\beta}$-Ketone addieren ebenso. Mesityloxyd mit überschüssigem Zyankalium in wäßriger Lösung erhitzt gibt das *Nitril der Mesitonsäure* $(CH_3)_2C(CN) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Phoron ebenso das *Phoronnitril*[3]).

Eine erhebliche Beschleunigung kann die Addition auch erfahren durch die Verwendung organischer Basen, wie Piperidin, Diäthylamin, Äthylamin u. a. So gelingt die Anlagerung an α-Phenyl-zimtsäurenitril, Benzal-acetessigester, Benzalaceton, Mesityloxyd, Dimethyl-zyklohexenon u. a.[4]).

Darstellung von α-Phenylbernsteinsäure aus Benzalacetessigester. 5 g des Esters werden mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und 5 Tropfen Piperidin versetzt. Nach einigen Stunden gibt man 33 %ige Natronlauge hinzu und verseift durch mehrtägiges Kochen am Rückflußkühler, säuert an und entzieht durch Äther 1 g *Phenylbernsteinsäure.*

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot COOR \\ \| \\ CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + HCN \longrightarrow \begin{matrix} CH \cdot COOH \\ | \\ CH(C_6H_5) \cdot COOH \end{matrix}$$

Das α-β-ungesättigte Dimethylzyklohexenon gibt etwa 55 % Ausbeute an *Dimethyl-zyklohexanon-karbonsäure:*

$$\begin{matrix} & C \cdot CH_3 & \\ CH & & CH_2 \\ CO & & CH \cdot CH_3 \\ & CH_2 & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_3 \cdot C \cdot COOH & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CO & & CH \cdot CH_3 \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Alkylidenzyanessigsäuren liefern mit Blausäure bei Gegenwart von Basen fast quantitativ Doppelnitrile vom Typus:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH : C(CN) \cdot COOH \\ + CN \quad H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \\ | \quad\quad | \\ CN \quad CN \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CN \quad CN \end{matrix},$$

woraus *Alkyl-bernsteinsäuren* hervorgehen[5]).

Anlagerung von Blausäure an Karvon[6]), an Pulegon[7]), dagegen an Benzoylakrylsäure[8]).

---

[1]) Bredt u. Kallen, A. 293, 338 (1896). [2]) Thiele u. Meisenheimer, A. 306, 247 (1899). [3]) Lapworth, P. Ch. S. 19, 189 (1903); Soc. 85, 1214 (1904).
[4]) Knoevenagel, B. 37, 4070 (1904). [5]) Lapworth, P. Ch. S. 20, 245 (1904).
[6]) Lapworth, Soc. 89, 945 (1906). [7]) Clarke u. Lapworth, Soc. 89, 1869 (1906).
[8]) Bougault, C. r. 146, 936 (1908).

18. Anlagerung von magnesiumorganischen Verbindungen.

Diese Reaktion wird in dem Kapitel über die Organomagnesiumverbindungen erörtert werden.

19. Anlagerung von Malonester und Acetessigester.

An zahlreiche ungesättigte Verbindungen lagert sich unter dem Einfluß von Basen Malonsäureester, Acetessigester oder ein anderer Ester von verwandtem Typus (Zyanessigester, Oxalessigester) an, wozu erforderlich ist, daß der Doppelbindung eine Karbonylgruppe benachbart ist. Die Anlagerung gelingt also nicht bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen, auch nicht bei β-γ- oder γ-δ-ungesättigten Karbonylverbindungen, ferner nicht bei α-β-ungesättigten Ketoximen und Säureamiden[1].

Eine scheinbare Ausnahme macht der β-Benzalpropionsäureester $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOR$, der Malonester addiert; doch dürfte das auf eine vorherige Verschiebung der Doppelbindung in die α-β-Stellung zurückzuführen sein[2].

Die Anlagerung erfolgt nach folgendem Schema:

$$1.\quad \begin{matrix} COOR \cdot CH_2 \cdot COOR \\ + R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R \end{matrix} = \begin{matrix} COOR \cdot CH \cdot COOR \\ | \\ R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \cdot CH_2 \\ | \\ R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R \end{matrix}$$

$$2.\quad \begin{matrix} COOR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ + R \cdot CH : CH \cdot COOR \end{matrix} = \begin{matrix} COOR \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOR \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix}$$

Im zweiten Falle kann also noch Alkoholabspaltung erfolgen unter Bildung eines Alkyl- oder *Arylhydroresorzylsäureesters*. Auch im Falle 1 kann ein solcher Ringschluß erfolgen, wenn das neben dem Karbonyl befindliche Radikal R zur Abspaltung von Alkohol befähigt ist, also ein CH_3 oder CH_2, nicht dagegen, wenn es C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$ ist. Die richtige Deutung der letzten Reaktion[3] ist von Vorländer[4] und gleichzeitig von Knoevenagel[5] gegeben worden.

Die Anlagerung kann in absolut alkoholischer Lösung durch **Natriumalkoholat** bewirkt werden, erfolgt eventuell auch durch Natriummalonester in trockenem Äther bei verschieden langer Einwirkung. Die Anlagerung des Acetessigesters an α-β-ungesättigte Säuren geht nicht so glatt vor sich, ein erheblicher Teil von beiden Bestandteilen bleibt unverändert. An Stelle des Natriumäthylats kann mit sehr gutem Erfolge auch eine geringe Menge **Diäthylamin** angewandt werden[6].

Addition von Malonester an Benzalaceton. Natriummalonsäureester (1 Mol.) und Benzalaceton (1 Mol.) reagieren in alkoholischer Lösung unter Erwärmen miteinander. Nach 2—3stündigem Kochen reagiert die Mischung neutral und das Natriumsalz des *Phenyldihydroresorzylsäureesters* scheidet sich ab. Aus seiner wäßrigen Lösung fällen Säuren den freien Ester[7].

$$\begin{matrix} COOR \\ \cdot \\ CH_2 \cdot COOR \\ + C_6H_5 \cdot CH \qquad CH_3 \\ \quad \backslash\backslash \qquad / \\ CH \cdot CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOR \\ \cdot \\ CH \cdot COOR \\ / \\ C_6H_5 \cdot CH \qquad CH_3 \\ \backslash \qquad / \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOR \\ \cdot \\ CH \cdot CO \\ / \qquad \backslash \\ C_6H_5 \cdot CH \qquad CH_2 \\ \backslash \qquad / \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix}$$

---

[1] Vorländer, A. **294**, 298, 332 (1897); A. **345**, 206 (1906).
[2] Vorländer und Strunck, A. **345**, 233 (1906).
[3] Michael, J. pr. **35**, 349 (1887); Michael und Freer, J. pr. **43**, 390 (1891).
[4] Vorländer, A. **294**, 253 (1897); **304**, 1 (1899).
[5] Knoevenagel, A. **297**, 134 (1897).
[6] Knoevenagel, B. **27**, 2339 (1894).
[7] Vorländer, B. **27**, 2054 (1894).

Dasselbe Produkt entsteht auch aus Acetessigester und Zimtsäureester[1]):

$$\begin{array}{ll} & COOR \\ & CH_2 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CH & \quad CH_3 \\ & CH \cdot COOR \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} & COOR & \\ & CH \cdot CO & \\ C_6H_5 \cdot CH & & CH_2 \\ & CH_2 \cdot CO & \end{array}$$

Addition von Acetessigester an Akrylsäureester. 11,5 g Natrium werden in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung mit 70 g Acetessigester und 50 g Akrylsäureester versetzt. Nach 24stündigem Stehen oder 10—20 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung vollendet. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird der Alkohol abdestilliert und der *Acetylglutarsäureester* mit Äther ausgezogen, der bei 174—177° bei 30 mm Druck überdestilliert[2]):

$$\begin{array}{l} COOR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ + CH_2 : CH \cdot COOR \end{array} = \begin{array}{l} COOR \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \quad\; CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR \end{array}$$

Genau so vollzieht sich die Bildung der *Phenylglutarsäure* aus Zimtsäureester und Natriummalonester[3]).

In manchen Fällen gelingt die Addition nicht oder nur schlecht in alkoholischer Lösung, da, wie Vorländer[4]) nachwies, die Reaktion der Ketomethanderivate mit den ungesättigten Verbindungen in alkoholischer oder wäßriger Lösung umkehrbar ist. So addiert Pulegon in Benzol gelöst sehr leicht Natriummalonester, in alkoholischer Lösung wird unverändertes Pulegon zurückgewonnen[5]).

Auch an ungesättigte zweibasische Säuren findet eine Anlagerung von Malonester und Acetessigester statt. So kann man z. B. aus Natriummalonester und Fumarsäureester leicht *Trikarballylsäure* erhalten[6]):

$$CHNa(COOR)_2 + \begin{array}{l} CH \cdot COOR \\ CH \cdot COOR \end{array} = \begin{array}{l} (COOR)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot COOR \\ \qquad\qquad\quad CHNa \cdot COOR \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Der doppelt ungesättigte Sorbinsäureester addiert Malonsäureester nicht in α-β-Stellung, sondern — gemäß der Anlagerung der Halogene und des Wasserstoffs — ausnahmsweise in 1,4-Stellung[7]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOR \\ \quad + CH_2(COOR)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOR \\ \qquad\;\; CH(COOR)_2 \end{array}$$

Andererseits addiert der Zinnamenylakrylsäureester normal in 1,2-Stellung[8]).

Auch Benzalanilin vermag sich an gewisse Ketone zu addieren[9]).

20. Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Phenole addieren sich leicht unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure an ungesättigte Verbindungen;

---

1) Michael und Freer, J. pr. 43, 390 (1891).
2) Vorländer und Knötzsch, A. 294, 317 (1897).
3) Michael, J. pr. 35, 352 (1887). 4) Vorländer, B. 33, 3185 (1900).
5) Vgl. auch Vorländer und Köthner, A. 345, 158 (1906).
6) Auwers, Köbner u. Meyenburg, B. 24, 2887 (1891); Michael u. Schulthess, J. pr. 45, 56 (1891); Ruhemann u. Browning, Soc. 73, 727 (1899).
7) Vorländer, Weißheimer und Sponnagel, A. 345, 227 (1906).
8) Vorländer, Gröbel und Staudinger, B. 36, 2339 (1903).
9) Schiff, B. 31, 205, 601 (1898); 35, 4325 (1902); Rabe, B. 35, 3947 (1902); Franzis, B. 36, 937 (1903).

besonders die Homologen des Benzols, wie Toluol, Xylol, Pseudokumol u. a. sind dazu befähigt, ferner Phenol, die Kresole, Resorzin, Pyrogallol, Phlorogluzin. Von olefinischen Verbindungen ist hauptsächlich das Styrol geeignet, ferner aber auch Amylen, Dihydronaphtalin und Terpene. Beim Styrol erfolgt die Addition des Benzolrestes stets an das α-Kohlenstoffatom:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH:CH_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OH$$
$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_5 \cdot CH:CH_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$$

und zwar am besten, indem man die Komponenten im äquimolekularen Mengen mischt und mit dem zehnfachen Volumen einer Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig ein bis zwei Tage lang stehen läßt [1].

Auch an gewisse ungesättigte Säuren wie Zimtsäure und besonders Allozimtsäure addiert sich unter denselben Bedingungen Phenol, Xylol usw [2]., z. B.:

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH = C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle C_6H_4 \cdot OH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Besonders leicht lagern sich Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von **Aluminiumchlorid** an viele ungesättigte Säuren [3]).

21. Additionsreaktionen der Ketene.

Ketene entstehen nach Staudinger [4]) durch Halogenentziehung aus halogenisierten Säurechloriden und zeigen in sehr ausgesprochenem Maße die Reaktionen ungesättigter Verbindungen. Weitere Methoden zur Gewinnung vgl. Wilsmore [5]) und Schroeter [6]).

Über die Darstellung und Erkennung s. J. Schmidt, 2. Bd. 463.

Die Ketene addieren unter heftiger Reaktion in ätherischer Lösung Wasser, wobei *Säuren* entstehen:

$$(C_6H_5)_2C:CO + H_2O = (C_6H_5)_2CH \cdot COOH$$

in Benzollösung bildet sich beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure das *Säureanhydrid.* Mit Alkohol entstehen *Ester,* mit ätherischer Anilinlösung *Anilide,* mit trockenem Ammoniak *Säureamide,* mit trockenem Salzsäuregas in Benzollösung *Säurechloride.* Auch an ungesättigte Verbindungen lagern sich Ketene an, so an Zyklopentadiën, an Chinon, an Benzalanilin. Mit letzterem bilden sich *β-Laktame* [7]):

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \cdot C:CO \\ + C_6H_5 \cdot CH:NC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C \cdot CO \\ | \quad \diagdown \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NC_6H_5 \end{matrix}$$

Auch mit tertiären Basen entstehen Additionsprodukte [8]).

22. Anlagerungen von Metallsalzen (Quecksilber, Zink, Platin).

Merkurisalze addieren sich unter bestimmten Bedingungen an Olefine, z. B. $C_2H_4 + HgCl_2 = ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$, Verbindungen, aus denen durch Hydrolyse *Aethanol-quecksilbersalze* hervorgehen. Zur Darstellung letzterer verfährt

[1]) Königs, B. 23. 3144 (1890); 24, 179, 3889 (1891): Krämer und Spilker, B. 23, 2169, 3269 (1890); B. 24, 2785 (1891).

[2]) Liebermann und Hartmann, B. 24, 2582 (1891); 25, 957 (1892).

[3]) Eykman, C. 1907, II. 2045; C. 1908, II. 1100.

[4]) Staudinger, B. 38, 1735 (1905); B. 39, 968, 3062 (1906); 41, 4465 (1908).

[5]) Wilsmore, Soc. 91, 1939 (1907); B. 41, 1025 (1908). [6]) Schroeter, B. 42, 1269 (1909).

[7]) Staudinger, B. 40, 1145 (1907). [8]) Wedekind u. Miller, B. 42, 1269 (1909).

man so, daß man Merkurinitratlösung mit Kalilauge versetzt, bis ein weißer Niederschlag von basischem Salz bleibt. Dann leitet man Äthylen ein (oder gibt das Olefin hinzu), wobei klare Lösung entsteht, fügt wieder Kalilauge hinzu und fährt so fort, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Hierauf versetzt man mit 1 Molekül Chlorkalium oder Bromkalium und leitet nach einigen Stunden Kohlensäure ein, wonach das *Aethanol-quecksilberchlorid* $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot HgCl$ oder *-bromid* ausfällt. Verwendet man Jodkalium, so erhält man *Aethenquecksilberjodid* $CH_2 : CH \cdot HgJ$. Salzsäure und Zyankalium zersetzten beide Klassen von Verbindungen unter Äthylenentwicklung. Eine dritte Klasse quecksilberhaltiger Verbindungen entsteht, wenn man Äthylen in eine möglichst schwach saure, konzentrierte Merkurisulfatlösung einleitet, den Niederschlag in Kali löst, mit Chlorkalium versetzt und mit Kohlendioxyd fällt. Man erhält *Aetherquecksilberchlorid,* $ClHg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$, als weißen, körnigen Niederschlag, der ebenfalls mit Salzsäure Äthylen liefert [1]).

Stets tritt das Quecksilber an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom; so erhält man aus Propylen die Propanolsalze, z. B. $ClHg \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, aus Isobutylen die Verbindungen vom Typus $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot HgX$ und $(CH_3)_2\, C : CH \cdot HgJ$ [2]). Derselben Regel gemäß addieren sich Quecksilbersalze an Terpineol, Dimethylheptenol, ungesättigte Oxime usw. Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen scheinen nicht zu addieren [3]).

An Allylalkohol addiert sich Merkurinitrat und -chlorid unter nachfolgender Abspaltung von Wasser und Säure und Bildung von *Allenquecksilbersalz,*

$$Hg(NO_3)_2 + CH_2 : CH \cdot CH_2OH = NO_3Hg \cdot CH_2 \cdot CH(NO_3) \cdot CH_2OH = NO_3Hg \cdot CH : C : CH_2,$$

die durch Lösen in Alkali und Fällen durch Säure in *Dipropylenoxydquecksilbersalze,* z. B.

$$O\begin{matrix} \diagup HgCl \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot HgCl \diagup \end{matrix}O$$

übergehen [4]). Durch abwechselnde Behandlung von Merkurinitratlösung mit Kalilauge und Allylalkohol erhält man rasch eine alkalische Lösung, aus der nach Zusatz von Jodkalium durch Kohlensäure *Quecksilberpropylenglykoljodid* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot HgJ$ ausfällt [5]).

Die Quecksilberäthanolsalze wie die Äther- und Allylquecksilberverbindungen geben beim Behandeln mit Jodjodkalium unter Abspaltung des Quecksilbers *organische Jodide:*

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot HgJ + J_2 = CH_2OH \cdot CH_2J + HgJ_2,$$

wonach man z. B. Glykoljodhydrin mit 60 % Ausbeute bequem darstellen kann. Die Ätherquecksilberverbindungen liefern so *asymmetrischen Dijodäther* $JCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, der durch Ammoniak in *Morpholin* überführbar ist [6]). Behandelt man die Quecksilberalkoholsalze mit Wasser und Natriumamalgam oder elektrolytischem Wasserstoff, so wird das Quecksilber glatt unter Bildung von Alkoholen abgespalten [7]):

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot HgJ \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$

---

[1]) K. A. Hofmann und Sand, B. 33, 1340, 2692 (1900).
[2]) Hofmann und Sand, B. 33, 1353 (1900).
[3]) Sand und Singer, B. 35, 3170 (1902); A. 329, 166, 146 (1903).
[4]) Hofmann und Sand, B. 33, 1358, 2697 (1900); Biilmann, B. 33, 1641 (1900); Sand, B. 34, 1387 (1901).
[5]) Hofmann und Sand, B. 33, 2698 (1900).
[6]) Sand, B. 34, 1388, 1391, 2906 (1901).
[7]) Sand u. Singer, B. 35, 3172 (1902).

Auch an ungesättigte Säuren lassen sich Quecksilbersalze und Quecksilberoxyd addieren; so ergibt die Akrylsäure und die Krotonsäure Stoffe der Formel:

$$Hg \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COO \text{ bez. } CH_2OH \cdot CHHg \cdot COO \text{ und } CH_3 \cdot CHHg \cdot CHOH \cdot COO$$

$$\text{bez. } CH_3 \cdot CHOH \cdot CHHg \cdot COO$$

Auch die Salze der Säuren addieren reichlich Quecksilberoxyd. Von anderen Säuren addieren Maleïnsäure, Itakonsäure, Zitrakonsäure; nicht Zimtsäure, Fumarsäure, Mesakonsäure [1].

Über das Verhalten der Propenyl- und Allylverbindungen der aromatischen Reihe gegen Merkuriacetat, das zur Unterscheidung dieser Isomeren dienen kann, vgl. Oxydation, Gr. XV 2, S. 81.

Ähnlich wie Quecksilberchlorid vermag sich auch Platinchlorür an gewisse ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von wäßrigen Alkoholen zu addieren, so z. B. an Dizyklopentadiën, wobei die Gruppen OAlk und PtCl (mit ionisierbarem Chlor) an die Doppelbindung angelagert sein dürften [2].

Zinkverbindungen. Chlorzink addiert sich an Olefine bei längerer Berührung damit im zugeschmolzenen Rohr, besonders wenn Spuren von Wasser zugegen sind. So gibt Trimethyläthylen $C_5H_{10} \cdot 2\,ZnCl_2$ oder vielleicht $C_5H_{10} \cdot 2\,ZnCl_2 \cdot H_2O$. Behandelt man den Körper mit Wasser, so entsteht *Dimethyläthylkarbinol* $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2\,CH_3$, mit Salzsäure *tertiäres Amylchlorid.* Isobutylen gibt eine kristallinische Doppelverbindung, die mit Wasser *tertiären Butylalkohol* liefert. Zur Bildung der Additionsprodukte befähigt sind Olefine, die eine tertiäre Gruppe enthalten [3].

23. Sprengung der Doppelbindungen.

Über die Sprengung von Doppelbindungen durch Oxydationsmittel vgl. Oxydation, Gr. XVI 9, 2. Bd., 92 und Gr. XVI 11 B., 2. Bd., 100.

Zuweilen wird eine hydrolytische Spaltung an der Stelle der Doppelbindung unter dem Einfluß von verdünnten Säuren oder Alkalien beobachtet. So werden Mesityloxyd und Phoron durch längeres Sieden mit verdünnter **Schwefelsäure** vollständig gespalten in zwei Moleküle *Aceton* bez. *Aceton* und *Mesityloxyd* [4]:

$$(CH_3)_2\,C:CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2\,CO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Ganz analog zerfällt Zitral, wenn man es mit der gleichen Menge **Kaliumkarbonat** und der zehnfachen Menge Wasser erhitzt, in *Acetaldehyd* und *Methylheptenon,* nicht dagegen durch Säuren, da es dabei anderweitige Veränderungen erleidet [5])

$$(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CHO + H_2O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CHO$$

Pulegon wird durch Erhitzen mit wasserfreier **Ameisensäure** oder **Mineralsäuren,** besser durch bloßes Erhitzen mit **Wasser** im Autoklaven glatt zerlegt in *Aceton* und *Methylzyklohexanon:*

---

[1]) Biilmann, B. 35, 2571 (1902). [2]) Hofmann u. v. Narbutt, B. 41, 1625 (1908).
[3]) Kondakow, J. pr. 48, 472 (1893). [4]) Claisen, A. 180, 19 (1876).
[5]) Verley, Bl. [3] 17, 175 (1897).
[6]) Wallach, A. 289, 338, 340 (1896); B. 32, 3338 (1899).

$$CH_3 \cdot CH\langle{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle C : C(CH_3)_2 + H_2O = CH_3 \cdot CH\langle{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2 + CO(CH_3)_2$$

Kampferphoron erleidet die gleiche Spaltung, aber nur durch **Alkalien**, wobei Aceton und 1-Methylpentanon-(2) entsteht [1]), ebenso das Dikumarketon [2]).

Die Spaltung kann also stattfinden, wenn das eine der durch Doppelbindung verknüpften Kohlenstoffatome sich einer Karbonylgruppe benachbart befindet.

24. Polymerisationen.

Die häufig bei der Darstellung von Olefinen durch starke Säuren, Chlorzink usw. beobachteten Polymerisationen sind in einem besonderen Kapitel behandelt (2. Bd. 268).

II. Acetylen und seine Derivate.

A. Darstellung von Acetylenverbindungen und deren Umlagerungen.

Die Acetylenverbindungen enthalten nach der landläufigen Auffassung zwei dreifach miteinander verbundene Kohlenstoffatome, einen Atomkomplex, dessen Unbeständigkeit durch die starke Ablenkung der Valenzen des tetraëdrischen Kohlenstoffatoms, wie sie für die Herstellung der dreifachen Bindung erforderlich ist, erklärt werden kann. (Baeyers „Spannungstheorie".) Für die Herstellung von Acetylenverbindungen kommen außer synthetischen Methoden, die weiter unten bei den Metallverbindungen kurz erwähnt werden sollen, fast nur solche Verfahren in Betracht, bei denen es sich um Abspaltung von zwei Halogenatomen handelt, die an das gleiche oder an zwei benachbarte Kohlenstaffatome gebunden sein müssen.

Man behandelt zu dem Zweck die Dibromide der Olefine oder die Aldehyd- bez. Ketonchloride mit **alkoholischem Kali** [3]), wobei intermediär *Monobromolefine* entstehen, die oft erst bei höherer Temperatur in *Acetylene* übergehen.

$$\underset{\text{Propylenbromid}}{CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br} = \underset{\text{Allylen}}{CH_3 \cdot C \vdots CH} + 2\,HBr$$

$$\underset{\text{Önanthylidenchlorid}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Önanthyliden}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots CH}$$

An Stelle des alkoholischen Kali empfiehlt sich noch mehr **getrocknetes gepulvertes Ätzkali** anzuwenden, ev. unter etwas vermindertem Druck [4]), da durch dieses Mittel Umlagerungen vermieden werden.

Nach den Untersuchungen von Faworsky [5]) erleiden nämlich mono-

---

[1]) Wallach, A. 331, 318 (1904). [2]) Decker u. Felser, B. 41, 2997 (1908).

[3]) Sawitsch, A. 119, 184ff. (1861); Eltekow, B. 10, 2058 (1877); Henry, B. 7, 759 (1874); Bruylants, B. 8, 406 (1875); Béhal, Bl. 49, 581 (1888).

[4]) Krafft, B. 25, 2246 (1892).

[5]) Faworsky, B. 20, Ref. 781 (1887); 21, Ref. 614 (1888).

substituierte Acetylene, die ein primäres Alkyl enthalten, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° eine Umlagerung in *disubstituierte symmetrische Acetylenkörper*[1]).

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$$

$$C_3H_7 \cdot C \vdots CH = C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$$

Eine Ausnahme macht das Allylen, das unter denselben Bedingungen Alkohol addiert unter Bildung von $CH_3 \cdot C(OC_2H_5):CH_2$ (Faworsky).

Acetylene mit zwei dreifachen Bindungen unterliegen der gleichen Umlagerung:

$$\underset{\text{Dipropargyl}}{CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH} \longrightarrow \underset{\text{Dimethyldiacetylen}}{CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3}$$

Isopropylacetylen, mit einem sekundären Radikal, wird zu einem *Allenkörper* umgelagert:

$$(CH_3)_2\,CH \cdot C \vdots CH \longrightarrow (CH_3)_2\,C:C:CH_2,$$

Acetylene mit tertiärer Gruppe werden nicht verändert. Diese Umlagerung, die auch in vielen anderen analogen Fällen beobachtet worden ist[2]), erinnert an die Verschiebung der Doppelbindung bei den Allylbenzolen zu den Propenylverbindungen.

Die umgekehrte Reaktion läßt sich bewirken durch Erhitzen der disubstituierten Acetylene mit **metallischem Natrium** im Rohr auf 100° oder höher, wobei das Natriumsalz des monosubstituierten Acetylens entsteht[3]):

$$C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$$

Für die Darstellung des Acetylens kommt heute nur noch das Kalziumkarbid in Betracht, das beim Zusammenbringen mit Wasser stürmisch *Acetylen* liefert.

Zur Befreiung von Schwefel- und Phosphorverbindungen schickt man das Gas am besten zuerst durch eine schwach saure Kupfersulfatlösung, sodann durch mit Bimsstein gefüllte Türme, die mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure beschickt sind[4]). Die Reinigung kann auch geschehen, indem man das Gas durch stark basischen Chlorkalk und dann durch eine Bleiacetatlösung (1:2) leitet[5]).

Die Darstellung aus Acetylendikarbonsäure, deren Silbersalz beim Erwärmen oder auf Zusatz einer Säure Kohlendioxyd verliert und Acetylensilber bez. Acetylen liefert[6]), hat keine präparative Bedeutung.

Phenylacetylen wird am besten aus den halogenierten Styrolen gewonnen, indem man Acetophenon durch Phosphorpentachlorid in rohes α-Chlorstyrol oder Zimtsäure in ω-Bromstyrol überführt, und diese durch Erhitzen mit wenig Alkohol und 3 Mol. festen Ätzkalis auf 120—140° mit 60% Ausbeute in Phenylacetylen verwandelt[7]).

Auch durch Abspalten von Kohlendioxyd aus Phenylpropiolsäure entsteht bequem *Phenylacetylen*, indem man die Säure mit Anilin erhitzt[8]) oder indem man das Kuprisalz der rohen Säure darstellt und diese mit Wasserdampf behandelt, wobei der Kohlenwasserstoff übergeht[9]).

---

[1]) Zusammenfassende Abhandlung Faworsky, J. pr. 44, 208, 229 (1891).
[2]) Vgl. z. B. Béhal, Bl. 49, 581 (1888); Krafft und Reuter, B. 25, 2245 (1892).
[3]) Faworsky, B. 21, Ref. 177 (1888); Krafft und Reuter, B. 25, 2243 (1892).
[4]) Ullmann, C. 1899, II, 19; Matthews, C. 1900, I, 789.
[5]) Erdmann, Fr. 46, 125 (1907). [6]) Lossen, A. 272, 139 (1893).
[7]) Nef, A. 308, 268 ff. (1899); Straus, A. 342, 221 (1905); Moureu u. Delange, Bl. [3] 25. 302 (1901). [8]) Holleman, B. 20, 3081 (1887); 29, Ref. 797 (1896).
[9]) Straus, A. 342, 222 (1905).

Alkohole und Amine der Acetylenreihe sind in einigen Fällen aus Halogenverbindungen dargestellt worden. α-Bromallylalkohol $CH_2:CBr\cdot CH_2OH$ geht durch Erhitzen mit wäßrigem Kali in *Propargylalkohol* $CH\,\vdots\,C\cdot CH_2OH$ über [1]). Dibrompropylamin. mit Natriumäthylat behandelt, liefert *Propargylamin* [2]) $CH:C\cdot CH_2\cdot NH_2$. In ähnlicher Weise entsteht *Propargyläthyläther* aus 1,2,3-Tribrompropan und alkoholischem Kali [3]):

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br + 3\,KOC_2H_5 = CH\,\vdots\,C\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 + 3\,KBr + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Aldehyde der Acetylenreihe lassen sich aus den Dibromiden der Acetale und nachfolgende Verseifung der Acetalgruppen durch verdünnte Schwefelsäure [4]) erhalten, z. B.

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot C\,\vdots\,C\cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot C\,\vdots\,C\cdot CHO$$

Die Säuren der Propiolsäurereihe werden außer auf synthetischem Wege (vgl. unten bei den Metallverbindungen) auch aus den Dibromiden der Akrylsäurereihe gewonnen. Die dabei intermediär entstehenden ungesättigten Monobromsäuren spalten oft erst beim Erhitzen mit höchstkonzentriertem Ätzkali das zweite Molekül Bromwasserstoff ab.

Darstellung von Phenylpropiolsäure. Man erhitzt 25 g Zimtsäureesterdibromid mit 25 g Kali, in Alkohol gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade. Die durch Säure ausgefällte Propiolsäure trocknet man zunächst auf Ton und kristallisiert sie nach dem Hartwerden aus Wasser um (90—95 % Ausbeute) [5]).

Umwandlung von Erukasäure in Behenolsäure. Erukasäure wird zunachst nach Otto [6]) in das Dibromid übergeführt, dies durch Kochen mit alkoholischem Kali in Monobromerukasäure verwandelt und diese mit einer höchst konzentrierten wäßrigen Lösung von 4 Mol. Kali bis zum dicken Brei eingedampft und danach noch 10 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt. Letzteres Verfahren wird ev. nochmals 10 Stunden wiederholt. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze fällt *Behenolsäure* in einer Ausbeute von 75 % aus [7]):

$$\underset{\text{Erukasäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Behenolsäure}}{CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot C\,\vdots\,C\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH}$$

Darstellung von *Tetrolsäure* $CH_3\cdot C\,\vdots\,C\cdot COOH$ aus β-Chlorkroton- und β-Chlorisokrotonsäure [8]), aus Acetessigester [9]).

Die zweibasische Acetylendikarbonsäure erhält man gut nach folgendem Verfahren [10]).

50 g Dibrombernsteinsäure werden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis allmählich versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Falls nach dem Erkalten eine Probe sich noch milchig trübt, so muß noch mit etwas alkoholischem Kali kurze Zeit gekocht werden, bis diese Erscheinung nach dem Erkalten nicht mehr auftritt. Der ausgefallene Niederschlag von Bromkali und acetylendikarbonsaurem Kali wird mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure (4,75 g) versetzt, wobei fast das gesamte saure Kaliumsalz der *Acetylendikarbonsäure* ausfällt. Dies wird nach dem Abfiltrieren mit viel überschüssiger 40 %iger Schwefelsäure versetzt und die Lösung nach dem Abfiltrieren der Fumarsäure 15—20 mal ausgeäthert, wobei die Säure nach dem Verdunsten des Äthers kristallisiert.

Acetylen-dikarbonsäureester entsteht glatt aus Dibrombernsteinsäureester und 2 Mol. Natriumäthylat [11]).

---

1) Henry, B. 5, 569 (1872). 2) Paal und Heupel, B. 24, 3035 (1891).
3) Liebermann, A. 135, 278 (1865). 4) Claisen, B. 31, 1021 (1898); B. 36, 3665 (1903).
5) Liebermann und Sachse, B. 24, 4113 Anm. 1 (1891); vgl. dazu Michael, B. 34, 3647 (1901); 36, 902 (1903). 6) Otto, A. 135, 227 (1865).
7) v. Großmann, B. 26, 640 (1893). 8) Friedrich, A. 219, 342, 348 (1883).
9) Fittig und Clutterbuck, A. 268, 97 (1892); bequemer nach Desgrez, Bl. [3] 11, 392 (1894) und Feist, A. 345, 100 (1906).
10) Bandrowsky, B. 10, 838 (1877); Baeyer, B. 18, 677, 2269 (1885).
11) Pum, M. 9, 446 (1888).

B. Nachweis, Synthese, Erkennung und Abscheidung von Acetylenen durch ihre Metallverbindungen.

Die die Acetylenkörper am meisten auszeichnende Eigenschaft ist die Bildung von Metallverbindungen, die durch Austausch von Methinwasserstoff gegen Metalle entstehen, und zwar teils in wäßriger Lösung, teils durch Einwirkung der Metalle selbst bei etwas erhöhter Temperatur.

Die besonders reaktionsfähigen Alkalimetallverbindungen entstehen durch Einwirkung von z. B. metallischem Natrium auf die abgekühlte ätherische Lösung der Acetylene als in Lösungsmitteln unlösliche Stoffe [1]), z. B. $CH_3 \cdot C \vdots CNa$ oder durch Erhitzen der Dialkylacetylene mit metallischem Natrium auf 100 ° im Rohr (s. o.) [2]).

Die Mononatriumverbindung des Acetylens selbst, C_2HNa oder C_2Na_2, C_2H_2, erhält man durch Überleiten von gasförmigem Acetylen über Natrium bei 180 ° [3]), wobei durch Umrühren die Oberfläche des Natriums beständig erneuert werden muß. Oberhalb 210 ° entsteht nach

$$2\,C_2HNa = C_2H_2 + C_2Na_2$$

das (nicht explosive) *Natriumkarbid*.

Die Natriumverbindungen der Alkyl- oder Arylacetylene eignen sich vorzüglich zu zahlreichen Synthesen von Abkömmlingen dieser Reihe. Einwirkung von Kohlendioxyd (oder Chlorkohlensäureester) liefert *Karbonsäuren* [4]):

$$C_6H_5 \cdot C \vdots CNa + CO_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COONa,$$

Säurechloride geben *Acetylenketone* [5]) $R \cdot C \vdots C \cdot COCH_3$, Ameisensäureester liefert *Aldehyde* [6]):

$$R \cdot C \vdots C \cdot CHONa \cdot (OC_2H_5) \rightarrow R \cdot C \vdots C \cdot CHO + NaOC_2H_5$$

Formaldehyd führt in *Alkohole der Acetylenreihe* über [7]):

$$R \cdot C \vdots CNa + CH_2O = R \cdot C \vdots C \cdot CH_2ONa.$$

Die Natriumverbindungen setzen sich ferner mit Ketonen um zu *Alkoholen* [8]):

$$C_6H_5 \cdot C \vdots CNa + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C(OH)\,CH_3 \cdot (C_6H_5),$$

mit Säureestern zu *Acetylenketonen* [9]):

$$C_6H_5 \cdot C \vdots CNa + C_6H_5 \cdot COOR = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_6H_5 + NaO\,C_2H_5.$$

Die Erdalkalimetallverbindungen, von denen das Kalziumkarbid hohe technische Bedeutung besitzt, kommen für Umsetzungen, Erkennungen oder synthetische Zwecke kaum in Betracht.

Von ungleich größerer Bedeutung sind für Nachweis, Erkennung und Abscheidung der monosubstituierten Acetylene die Kupro- und Silberverbindungen. Acetylen liefert beim Einleiten in eine ammoniakalische Kuprolösung braunes *Acetylenkupfer* C_2Cu_2, das trocken explosiv ist.

---

[1]) Lagermark, B. 12, 853 (1879). [2]) Faworsky, B. 21, Ref. 177 (1888).
[3]) Matignon, C. r. 124, 775 (1897).
[4]) Glaser, A. 154, 140 (1870); Lagermark und Eltekow, B. 12, 853 (1879); Faworsky, B. 21, Ref. 177 (1888). [5]) Nef, A. 308, 277 (1899).
[6]) Moureu und Delange, C. r. 133, 105 (1901); Charon und Dugoujon, C. r. 137, 125 (1903).
[7]) Moureu und Desmots, C. r. 132, 1223 (1901); 134, 355 (1902).
[8]) Nef, A. 308, 281 (1899). [9]) Moureu u. Delange, C. r. 134, 45 (1902).

Darstellung der ammoniakalischen Kuprosalzlösung. Man löst 1 g Kupfersulfat in wenig Wasser, gibt 4 ccm Ammoniak (20—21 %) und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, schüttelt durch und füllt auf 50 ccm auf. Nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt; sie ist drei Tage gut haltbar[1]).

Geringe Mengen von Acetylen lassen sich so in Gasgemischen erkennen; die braune Verbindung bildet mit Salzsäure den Kohlenwasserstoff zurück. Die Fällung des Kupfers ist quantitativ und kann zur Trennung von anderen Metallen, außer Silber und Quecksilber, dienen[2]). Allylen liefert einen zeisiggelben Kupferniederschlag, Propargylaldehyd eine orangefarbene Füllung[3]), ebenso wie der Propiolsäureester[4]).

Die Kuproverbindungen können auch zur quantitativen Abscheidung der Acetylene aus Gemischen dienen, Phenylacetylen kann z. B. als Kuprosalz gewogen werden[5]). Die Kuproverbindung der Propargylsäure zersetzt sich sofort unter Bildung von Acetylenkupfer, ist aber in alkalischer Lösung beständig[6]).

Ganz analog erhält man mit **ammoniakalischer Silberlösung** weiße und gelbe unlösliche Niederschläge, z. B. C_2Ag_2, die zuweilen lichtempfindlich und im trocknen Zustande häufig explosiv sind.

Das gelbe Silbersalz des Diacetylens $CH \vdots C \cdot C \vdots CH$ ist außerordentlich explosiv[7]), das weiße Phenylacetylensilber $C_6H_5 \cdot C \vdots CAg$ ist dagegen sehr beständig und nicht explosiv.

Als besonders empfindliches Reagens auf die dreifache Bindung am Ende der Kette ist von Béhal[8]) eine **alkoholische Silbernitratlösung** empfohlen worden, mit der selbst noch die kleinsten Mengen eines monosubstituierten Acetylens nachgewiesen werden können. Die weißen Niederschläge, die ebenfalls zuweilen explosiv sind, besitzen die Zusammensetzung $R \cdot C \vdots CAg, AgNO_3$ und dienen besonders zur quantitativen Bestimmung der Acetylene in Gemischen[9]). Sie werden durch Erwärmen mit Zyankalilösung oder verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Kohlenwasserstoffs zerlegt. Die Menge des Acetylens in Gemischen kann auch durch Titration der bei diesem Verfahren freiwerdenden Salpetersäure bestimmt werden[10]).

$$R \cdot C \vdots CH + 2\,AgNO_3 = R \cdot C \vdots CAg,\ AgNO_3 + HNO_3.$$

In den Silber- und Kupfersalzen läßt sich durch Einwirkung von Jod das Metall durch Jod ersetzen; aus Allylensilber entsteht z. B. *Jodallylen* $CH_3 \cdot C \vdots CJ$[11]). In den Silbersalzen ist aber das Silber viel weniger reaktionsfähig als das Natrium in den Natriumsalzen, erst bei höherer Temperatur findet Umsetzung statt, z. B. mit Benzoylchlorid[12]).

Der Methinwasserstoff ist in den Acetylenen auch durch Hg'' ersetzbar, und zwar durch Behandeln mit **alkalischen Quecksilberlösungen** (Neßlers Reagens), wobei weiße Niederschläge entstehen, mit Acetylen z. B. das sehr explosive C_2Hg[13]). Phenylacetylen gibt das beständigere, in Äther lösliche $(C_6H_5 \cdot C \vdots C)_2Hg$, das sich mit Jod zu Jodphenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots CJ$ umsetzt[14]).

---

[1]) Ilosvay von Nagy Ilosva, B. 32, 2698 (1899).
[2]) Erdmann und Makowka, Fr. 46, 128 (1907).
[3]) Claisen, B. 31, 1022 (1898). [4]) Baeyer, B. 18, 678 (1885).
[5]) Holleman, B. 20, 3081 (1887). [6]) Baeyer, B. 18, 2270 (1885).
[7]) Baeyer, B. 18, 2273 (1885). [8]) Béhal, A. ch. [6] 15, 429 (1888).
[9]) Krafft und Reuter, B. 25, 2249 (1892).
[10]) Chavastelon, C. r. 125, 245 (1897); C. 1897, II 540.
[11]) Nef, A. 308, 309 (1899). [12]) Nef, A. 308, 277 (1899).
[13]) Keiser, Am. 15, 535 (1893). [14]) Nef, A. 308, 299 (1899).

Durch das Verhalten gegen das Reagens unterscheidet sich das Allylen $CH_3 \cdot C \vdots CH$ von dem isomeren doppelt olefinischen Allen $CH_2 : C : CH_2$; ersteres gibt $(CH_3 \cdot C \vdots C)_2Hg$, letzteres reagiert nicht[1]).

Mit **Sublimatlösung** bilden die Acetylene weiße Niederschläge, die, früher als Anlagerungsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufgefaßt, sich als Quecksilberabkömmlinge von Aldehyden und Ketonen herausgestellt haben. Acetylen liefert *Trichlor-merkurialdehyd*

$$C_2H_2 + 3\,HgCl_2 + H_2O = CHO \cdot C(HgCl)_3 + 3\,HCl,$$

Allylen *Tri-chlormerkuriaceton* $CH_3 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$, woraus durch Säuren Aldehyde oder Ketone entstehen[2]). Vgl. unter Addition von Wasser, C 3.

Allen und Allylen liefern mit Sublimat dieselbe Fällung[3]).

Auch aus sauren Palladiumlösungen fällt durch Acetylen ein Niederschlag, der sich zur quantitativen Metallfällung eignet[4]).

C. Additionsreaktionen der Acetylene.

Die Additionsreaktionen der Acetylenverbindungen sind in folgenden Gruppen untergebracht:

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Die Acetylenverbindungen verhalten sich als ungesättigte Körper gegen Permanganat geradeso wie die Olefinverbindungen (vgl. I, C 1, 2. Bd., 627). Hinsichtlich der Addition von Sauerstoff oder Hydroxylen s. Oxydation Gruppe XV, 1 (S. 88).

2. Anlagerung von Wasserstoff.

Die Anlagerung von Wasserstoffatomen ist in Reduktion, Gruppe XIII, 1 (2. Bd., 176) behandelt.

3. Anlagerung von Wasser.

Die Addition von Wasser an Acetylene gelingt meist durch Behandeln mit **konzentrierter** oder **verdünnter Schwefelsäure** (z. B. spezifisches Gewicht 1,35). Man trägt z. B. Tolan $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$ oder Kapryliden (Oktin-1) $C_6H_{13} \cdot C \vdots CH$

---

[1]) Lossen und Dorno, A. 342, 189 (1905).

[2]) Kutscheroff, B. 17, 13 (1884); K. A. Hofmann, B. 32, 874 (1899); 37, 4459 (1904); Biltz u. Mumm, B. 37, 4417 (1904). [3]) Lossen u. Dorno, A. 342, 184, 189 (1905).

[4]) Erdmann und Makowka, Fr. 46, 141 (1907).

in konzentrierte Schwefelsäure ein und verdünnt nach kurzer Einwirkung mit Wasser, wobei *Desoxybenzoin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bez. *Methylhexylketon* $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_3$ sich abscheidet, die durch Behandeln mit Äther oder Destillation mit Wasserdämpfen entfernt werden. Man erhält bei den homologen monosubstituierten Acetylenen stets *Ketone*, nie Aldehyde[1]). Bei unsymmetrischen Acetylenen erfolgt die Addition nach beiden Richtungen[2]):

$$\underset{\text{Hexin-2}}{C_3H_7 \cdot C \vdots C \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{3-Hexanon } (^2/_5)}{C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3} + \underset{\text{2-Hexanon } (^3/_5)}{C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$$

Nur Acetylen selbst liefert einen Aldehyd, *Acetaldehyd*, der sich entweder sofort zu Krotonaldehyd kondensiert[3]) oder bei Zusatz von etwas Quecksilberoxyd zu der siedenden verdünnten Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 : 7 Vol. H_2O) als solcher erhalten werden kann[4]). Rauchende Schwefelsäure führt Acetylen in *Acetaldehyd-disulfosäure* über[5]):

$$CH \vdots CH + H_2O + 2SO_3 = CHO \cdot CH(SO_3H)_2$$

Auch ein Gemisch von konzentrierter **Schwefelsäure und Eisessig** läßt sich mit Vorteil verwenden[6]). Diaminotolan wird schon beim Kochen mit **Salzsäure** in *Diamino-desoxybenzoin* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ übergeführt[7]).

Acetylensäuren oder deren Ester werden ebenfalls durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser leicht in Ketonsäuren oder deren Ester übergeführt, so Phenylpropiolsäureester in *Benzoylessigester*[8]). Stearolsäure wie Behenolsäure gehen leicht so in *Ketostearin-* bez. *Ketobehensäure* über[9]):

$$\underset{\text{Stearolsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C \vdots C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Ketostearinsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH}$$

Acetylenketone lagern unter der Einwirkung verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure die Elemente des Wassers in folgender Weise an:

$$\underset{\text{Acetyl-önanthyliden}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O = \underset{\text{Acetyl-kaproylmethan}}{CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3},$$

so daß *β-Diketone* entstehen[10]).

Sehr bequem läßt sich häufig die Hydratation durch **Quecksilbersalze** bewirken, indem man die Acetylenverbindung mit einer konzentrierten Sublimatlösung zusammenbringt und den dabei entstehenden Niederschlag erhitzt, wobei die primär gebildete Quecksilberverbindung zersetzt wird (vgl. oben unter B). Allylen liefert so *Aceton*[11]), Propylacetylen *Methylpropylketon*[12]) $C_3H_7 \cdot C \vdots CH + H_2O = C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. Dimethyldiacetylen wird durch Sublimat in alkoholisch-wäßriger Lösung in ein *β-Diketon* übergeführt[13]):

$$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3 + 2H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

---

[1]) Schrohe, B. 8, 367 (1875); Béhal, A. ch. [6] 15, 421 (1888); Bl. 47, 33 (1887); 49, 337 (1888). [2]) Michael, B. 39, 2143 (1906).
[3]) Berthelot, C. r. 50, 805 (1862); Lagermarck und Eltekow, B. 10, 637 (1877).
[4]) Erdmann und Köthner, Z. anorg. Ch. 18, 48 (1898).
[5]) Schröter, B. 31, 2189 (1898); A. 303, 114 (1898).
[6]) Fritsch und Buttenberg, A. 279, 335 (1894); Nef, A. 308, 294 (1899).
[7]) Kalle & Co., DRP. 45371 (1888); Zincke und Fries, A. 325, 74 (1902).
[8]) Baeyer, B. 15, 2705 (1882); Baeyer und Perkin, B. 16, 2128 (1883).
[9]) Holt und Baruch, B. 26, 838 (1893); Baruch, B. 27, 172 (1894).
[10]) Nef, A. 308, 277 (1899); Moureu und Delange, C. r. 131, 710 (1900).
[11]) Kutscheroff, B. 14, 1540 (1881); 17, 15 (1884).
[12]) Faworsky, B. 21, 177 (1888). [13]) Griner, A. ch. [6] 26, 305 (1892).

Zur Aufklärung des Prozesses vgl. K. A. Hofmann [1]) und Biltz und Mumm [2]).

Während einige Acetylenkarbonsäuren durch Schwefelsäure nur schlecht hydratisiert werden, gelingt dies in befriedigender Weise durch Erhitzen mit **alkoholischem Kali,** z. B. bei der Amylpropiolsäure, die so in *Kaproylessigsäure* übergeht [3]):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots C \cdot COOH + H_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. Säure mit 3 Mol. Kalihydrat in der 10 fachen Menge Alkohol 8—24 Stunden lang zum Sieden, verdünnt danach mit Wasser, äthert das in geringen Mengen entstandene Keton aus und säuert bei 0° schwach mit Schwefelsäure an. Der mit Äther gleichzeitig ausgeschüttelte Alkohol wird durch Chlorkalzium fortgenommen.

Wird die alkoholische Lauge durch wäßrige ersetzt, so entsteht stets unter Kohlensäureabspaltung als Hauptprodukt das zugehörige Keton. Die Trimethyltetrolsäure wird allein nicht hydratisiert.

Die Überführung in Ketone läßt sich auch durch **direkte Anlagerung von Wasser** bewirken, und zwar durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 325°, fallls dieser sich dabei nicht zersetzt. Disubstituierte Acetylene liefern dabei, wie zu erwarten, zwei Ketone, und zwar zu gleichen Teilen:

$$\underset{\text{Heptin-2}}{CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C_4H_9} \rightarrow \underset{\text{Methylamylketon}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_4H_9} + \underset{\text{Äthylbutylketon}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_9}$$

Tolan liefert natürlich nur *Desoxybenzoin* [4]).

Durch **Erhitzen mit organischen Säuren** auf 250—280° bilden sich unbeständige Verbindungen, die durch Wasser in Ketone übergehen. Heptin-1 liefert so *Methylamylketon* [5]).

$$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots CH + H_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3.$$

4. Anlagerung von Halogen.

Die Körper der Acetylenreihe addieren teilweise die Halogene sehr leicht, doch hängt das Maximum der Halogenaufnahme von der Natur der mit der Acetylengruppe verbundenen Radikale und — wenigstens in einigen Fällen — von der Temperatur ab. Nur die einfachen Acetylene nehmen vier Atome Chlor oder Brom auf; so liefert Acetylen $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ und $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ [6]). Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots CH$ und Tolan $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$ vermögen ebenfalls noch vier Atome Halogen zu binden, ebenso wie Phenylallylen $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$ [7]). Tolan bildet bei 0° *Tolantetrachlorid* [8]), bei gewöhnlicher Temperatur *Tolandichlorid* [9]); von Brom scheint es nur zwei Atome zu fixieren [10]), von Jod nimmt es nur zwei Atome auf [11]).

Sind Karboxyle direkt mit der Acetylengruppe verknüpft, so werden nur zwei Atome **Brom** addiert, z. B. an die Acetylendikarbonsäure [12]); hängen sie nicht direkt mit ihr zusammen, so steht der Aufnahme von vier Atomen nichts

[1]) K. A. Hofmann, B. 37, 4460 (1904).
[2]) Biltz und Mumm, B. 37, 4417 (1904).
[3]) Moureu und Delange, C. r. 132, 1121 (1901); 136, 753 (1903).
[4]) Desgrez, A. ch. [7] 3, 209 (1894).
[5]) Béhal und Desgrez, C. r. 114, 1074 (1892).
[6]) Berthelot und Jungfleisch, A. Spl. 7, 254 (1870); Anschütz, A. 221, 138 (1883).
[7]) Körner, B. 21, 276 (1888). [8]) Redsko, B. 22, Ref. 760 (1889).
[9]) Liebermann und Homeyer, B. 12, 1974 (1879).
[10]) Limpricht und Schwanert, B. 4, 379 (1871).
[11]) E. Fischer, A. 211, 233 (1882). [12]) Bandrowsky, B. 12, 2213 (1879).

im Wege. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, die isomere Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ lagern vier Bromatome an[1]). Bei konjugierten Acetylenbindungen werden, wie es scheint, ebenfalls nur zwei Bromatome an jeder dreifachen Bindung addiert, so z. B. beim Dimethyldiacetylen $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3$[2]).

Bei der Anlagerung von Brom an Acetylenderivate, die zwei negative Radikale an der dreifachen Bindung enthalten, bilden sich stets zwei stereoisomere Dibromide, so gibt Acetylendikarbonsäure *Dibromfumarsäure* (70 %) und *Dibrommaleinsäure* (30 %)[3]). Tolan gibt zwei stereoisomere *Tolandibromide*[4]), Phenylpropiolsäure zwei ebensolche *Dibromzimtsäuren*[5]), Tetrolsäure zwei *Dibromkrotonsäuren*[6]).

Die Addition von **Jod** (zwei Atome) erfolgt ziemlich leicht nur bei den monosubstituierten Acetylenen, so beim Acetylen, Allylen, Propargyljodid $CH \vdots C \cdot CH_2J$, Dipropargyl $CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ usf. Die zweifach substituierten Acetylene addieren Jod nur langsam und oft unvollständig[7]). Bei den Säuren dieser Gruppe kann diese geringe Additionsfähigkeit durch Zusatz eines Jodüberträgers, wie des wasserfreien **Ferrojodids,** erheblich gesteigert werden. So wird Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ nach zehntägiger Einwirkung in Schwefelkohlenstoff fast vollständig in *Dijodzimtsäure* übergeführt, während die Zimtsäure auch so kein Jod addiert[8]). Ebenso verhalten sich Stearol- und Behenolsäure. — Die Addition findet auch leicht statt bei der Einwirkung von Kupfersulfat und Jodkalium auf die Kaliumsalze der Säuren[9]), öfters auch bei der Einwirkung von **Jodjodkalium,** z. B. bei der γ-Oxytetrolsäure[10]).

5. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylenkohlenwasserstoffe bis zur Sättigung werden die Halogenatome fast immer an demselben Kohlenstoffatom fixiert, und zwar nimmt bei unsymmetrischen Acetylenen das wasserstofffreie Kohlenstoffatom das Halogen auf (vgl. Olefine C. 4). So gibt Acetylen zunächst *Vinylbromid,* $CH_2 : CHBr$, und dann Äthylidenbromid[11]), $CH_3 \cdot CHBr_2$, mit Salzsäure[12]) $CH_3 \cdot CHCl_2$. Allylen liefert Acetonchlorid bez. Acetonbromid[13]):

$$CH_3 \cdot C \vdots CH \longrightarrow CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 \text{ bez. } CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$$

Bei 6° gesättigte Bromwasserstoffsäure führt indessen Vinylbromid in *Äthylenbromid* $CH_2Br \cdot CH_2Br$ über, mit $^1/_3$ Vol. Wasser versetzte Säure bildet in der Wärme das obige Äthylidenbromid[14]).

Bei der Anlagerung an α-β-Acetylensäuren sucht das Halogen die β-Stellung auf; Propargylsäure liefert *β-Chlor-* oder *Bromakrylsäure*[15]) $CHBr : CH \cdot COOH$, Tetrolsäure *β-Halogenkrotonsäure*[16]). Bei weiterer Addition geht β-Chlorakrylsäure in β,β-Dichlorpropionsäure über[17]).

---

[1]) Overbeck, A. 140, 56 (1866); Arnaud, C. r. 114, 79 (1892); Haußknecht, A. 143, 45 (1867). [2]) Griner, A. ch. [6] 26, 347 (1892). [3]) Michael, J. pr. 46, 221 (189).
[4]) Limpricht und Schwanert, B. 4, 379 (1871).
[5]) Roser und Haseloff, B. 20, 1576 (1887). [6]) Pinner, B. 28, 1877 (1895).
[7]) Peratoner, G. 22, II 86 (1892). [8]) Liebermann u. Sachse, B. 24, 4112 (1891).
[9]) James und Sudborough, Soc. 91, 1037 (1907).
[10]) Lespieau und Viguier, C. r. 148, 419 (1909).
[11]) Reboul, J. 1872, 304. [12]) Sabanejew, A. 178, 111 Anm. 3 (1875).
[13]) Reboul, C. r. 74, 613, 669, 944 (1872); J. 1873, 321. [14]) Reboul, J. 1870, 438.
[15]) Bandrowsky, B. 15, 2702 (1882); Stolz, B. 19, 540 (1886).
[16]) Friedrich, A. 219, 370 (1883); Michael und Browne, B. 21, Ref. 242 (1888).
[17]) Otto, A. 239, 267 (1887).

Bei der Addition von Bromwasserstoff an *β-Brompropargylsäure* $CBr \vdots C \cdot COOH$ entsteht *α, β-Dibromakrylsäure* $CHBr : CBr \cdot COOH$ [1]), ebenso bildet Jodpropargylsäure *Bromjodakrylsäure* $CHJ : CBr \cdot COOH$ [2]).

Was die Bildung von Stereoisomeren betrifft, so liefert Acetylendikarbonsäure mit verdünnter Bromwasserstoffsäure nur *Brom-* bez. *Chlorfurmarsäure*, keine Halogenmaleïnsäure [3]); bei der Phenylpropiolsäure erhält man jedoch zwei stereoisomere *β-Halogenzimtsäuren*, die Allosäure in größerer Menge [4]).

6. Anlagerung von Alkohol, Phenol, Merkaptan.

An die Ester von Acetylenkarbonsäuren lassen sich leicht zwei Moleküle Alkohol addieren unter Bildung von *Acetalen der β-Ketonsäureester*. Die Äthoxylgruppen lagern sich dabei an das β-Kohlenstoffatom an.

Das **Dimethylacetal des Benzoyl-essigsäure-methylesters** erhält man, wenn man eine Lösung von 4 g Natrium in 92 g Methylalkohol vorsichtig mit 27,7 g Phenylpropiolsäuremethylester versetzt, diese 15 Stunden am Rückflußkühler und sodann 4 Stunden im Rohr auf 125° erhitzt. Man zersetzt danach das Produkt mit Eiswasser und gewinnt 80% des Dimethylacetals:

$$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOCH_3 + 2\,CH_3OH = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$$

Wird bei der Darstellung nur rückfließend gekocht, so bildet sich daneben eine kleine Menge des Monoalkoholates, des *β-Methoxy-zimtsäureesters* $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$ [5]).

Ähnlich addiert das Propargylacetal sehr leicht 1 Molekül Alkohol unter Bildung des *β-Äthoxy-akroleïnacetals*, $CH(OC_2H_5) : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, wenn man ersteres mit alkoholischem Natriumäthylat längere Zeit auf 100° erhitzt [6]).

Besonders leicht addieren unter analogen Bedingungen die Acetylennitrile; so gibt das Amylpropiolsäurenitril *Amyl-β-methoxy-akrylsäurenitril*

$$C_5H_{11} \cdot C \vdots C \cdot CN + HOC_2H_5 = C_5H_{11} \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CN$$ [7])

Ebenso verhalten sich die Äther der Acetylenglykole, wie $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ [8]).

Behandelt man die Ester der Acetylenreihe mit Phenolnatrium, so bilden sich ebenfalls leicht Anlagerungsprodukte, Phenyl-propiolsäure-ester wird in *β-Phenoxy-zimtsäureester* $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot COOR$ übergeführt [9]), Acetylendikarbonester in *Phenoxy-fumarsäureester* [10]). Die Nitrile und Säureamide addieren Phenolnatrium, in Phenol gelöst, bei 140° [11]).

Verwendet man Thiophenol, so läßt es sich, entweder bei Gegenwart von Alkali oder unter dem Einfluß von Basen wie Piperidin, in derselben Richtung anlagern. Phenylpropiolsäureester gibt Phenylthio-zimtsäureester [12]) $C_6H_5 \cdot C(SC_6H_5) : CH \cdot COOR$, Methoxy-benzoylphenylacetylen die gelbe Verbindung $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : C(SC_6H_5) \cdot C_6H_5$ [13]).

---

1) Hill, B. 12, 660 (1879). 2) Stolz, B. 19, 537 (1886).
3) Michael, J. pr. 46, 222 (1892); 52, 322 (1895).
4) Michael und Browne, B. 19, 1378 (1886); 20, 550 (1887); Erlenmeyer, A. 287, 1 (1895); Michael, B. 34, 3658 (1901). 5) Moureu, C. r. 137, 259 (1903).
6) Claisen, B. 36, 3668 (1903). 7) Moureu u. Lazennec, C. r. 142, 338 (1906).
8) Gauthier, A ch. [8] 16, 289 (1909).
9) Ruhemann und Beddow, P. Ch. S. 16, 123 (1900); Soc. 77, 984 (1900).
10) Dieselben, Soc. 77, 1119 (1900). 11) Moureu u. Lazennec, C. r. 142, 450, 894 (1906).
12) Ruhemann und Stapleton, Soc. 77, 1179 (1900).
13) Ruhemann, P. Ch. S. 21, 123 (1905).

7. Anlagerung von Aminen, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen, Amidinen.

Manche Acetylenverbindungen nehmen primäre und sekundäre Basen außerordentlich leicht an der dreifachen Bindung auf, so die Propiolsäurenitrile schon in ätherischer Lösung [1]):

$$\underset{\text{Phenylpropiolsäurenitril}}{C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CN} + \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{10}NH} = \underset{\beta\text{-Piperidoakrylsäurenitril}}{C_6H_5 \cdot C(NC_5H_{10}) : CH \cdot CN},$$

andere, wie Acetylendikarbonsäureester erst beim Erhitzen auf 100° [2]):

$$COOR \cdot C \vdots C \cdot COOR + C_5H_{10}NH = COOR \cdot CH : C(NC_5H_{10}) \cdot COOR.$$

Ebenso leicht wird freies Hydroxylamin addiert. Die Propiolsäurenitrile bilden in alkoholischer Lösung damit *Isoxazolonimine* (I), die zugehörigen Karbonester *Isoxazolone* (II) [3]):

$$\text{I}\quad C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CN + NH_2OH = C_6H_5 \cdot \underset{NH\,—\,O}{C : CH \cdot C : NH}$$

$$\text{II}\quad C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOC_2H_5 + NH_2OH = C_6H_5 \cdot \underset{NH\,—\,O}{C : CH \cdot CO} + HOC_2H_5$$

Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd addieren ebenfalls, aber in anderer Weise, Hydroxylamin. Hier bildet sich zunächst normal ein Oxim und dann, unter Anlagerung der Hydroxylgruppe, bei Gegenwart von etwas Natronlauge ein *Isoxazol* [4]):

$$HC \vdots C \cdot CHO \rightarrow HC \vdots C \cdot CH : NOH = \underset{O\,———\,N}{CH : CH \cdot CH}$$

Phenylhydrazin und freies Hydrazin lagert sich unter energischer Reaktion an die dreifache Bindung an. Ersteres gibt mit Acetylendikarbonsäureester glatt *Oxalessigesterphenylhydrazon* [5]):

$$\begin{matrix} COOR \cdot C \\ ||| \\ COOR \cdot C \end{matrix} + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} COOR \cdot C : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ COOR \cdot CH_2 \end{matrix}$$

letzteres unter sofortiger Ringschließung *5-Pyrazolon-karbonsäure-ester-*(3) [6]):

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot NH_2 \quad COOR \\ COOR \cdot C \vdots C ——\rfloor \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N \cdot NH \cdot CO \\ \| \qquad\quad | \\ COOR \cdot C —— CH_2 \end{matrix}$$

Entsprechend liefern die Acetylennitrile *Pyrazolon-imine* [7]):

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot NH_2 \quad CN \\ C_6H_5 \cdot C \vdots C ——\rfloor \end{matrix} = \begin{matrix} N \cdot NH \cdot C : NH \\ \| \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C —— CH_2 \end{matrix}$$

Propargylaldehyd bildet zunächst ein normales Hydrazon, das dann unter Addition in das isomere *Phenylpyrazol* übergeht [8]):

$$\begin{matrix} N \cdot NHC_6H_5\ CH \\ \| \qquad\quad ||| \\ CH ——— C \end{matrix} = \begin{matrix} N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \\ \| \qquad\quad \| \\ CH ——— CH \end{matrix}$$

---

[1]) Moureu und Lazennec, C. r. 143, 553, 596 (1906).
[2]) Ruhemann und Cunnington, Soc. 75, 954 (1899).
[3]) Moureu und Lazennec, C. r. 144, 1281 (1907).
[4]) Claisen, B. 36, 3665 (1903). [5]) Buchner, B. 22, 2929 (1889).
[6]) v. Rothenburg, B. 26, 1719, 1722 (1893); Moureu und Lazennec, C. r. 142, 1534 (1906); Phenylpropiolsäure: v. Rothenburg, B. 27, 783 (1894).
[7]) Moureu und Lazennec, C. r. 143, 1239 (1906).
[8]) Claisen, B. 36, 3666 (1903).

Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin addieren sich an Phenylpropiolester unter Bildung von *Benzal-hydantoin, Benzal-thiohydantoin, Benzal-imidohydantoin,* z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot \text{———} COOR \\ NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : C \text{———} CO \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad NH \cdot CO \cdot NH \end{array}$$

mit Benzamidin entstehen zwei isomere Produkte [1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOR \\ NH : C(C_6H_5) \cdot NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{———} CO \\ | \quad\quad\quad | \\ N : C(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{Benzal-phenylglyoxalidon} \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C : CH \text{———} CO \\ | \quad\quad\quad | \\ N : C(C_6H_5) \cdot NH \\ \text{Diphenyl-pyrimidon} \end{array}$$

8. Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure.

Unterchlorige Säure addiert sich in verdünnter wäßriger Lösung an Acetylenverbindungen in Form von Chlormonoxyd unter Bildung von *Dihalogenketonen* [2]):

$$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C_2H_5 + 2\,HOCl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5.$$

Unterbromige Säure liefert dementsprechend mit Acetylen *Dibromacetaldehyd* $CHBr_2 \cdot CHO$ (70 % Ausbeute), Allylen *Dibromaceton* $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr_2$, Phenylacetylen *Dibromacetophenon,* aber nicht im reinen Zustande [3]).

9. Anlagerung von Diazoessigester und Diazobenzolimid.

Die Anlagerung von Diazoessigester erfolgt zum Teil unter außerordentlich heftiger Reaktion, die sich ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln bis zur Feuererscheinung steigern kann.

Auf Acetylendikarbonester muß man daher die Diazoverbindung in ätherischer Verdünnung einwirken lassen, während sie an Phenylpropiolsäureester sich direkt bei längerem Erwärmen auf 80—90° addiert. Man erhält dabei *Pyrazolderivate* [4]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \quad CH \cdot COOR \\ \quad\quad\;\; ||| \quad\; | \;\rangle N \\ COOR \cdot C \quad N \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C — C \cdot COOR \\ \quad\quad\;\; || \quad\quad \rangle N \\ COOR \cdot C — NH \end{array}$$

4-Phenylpyrazol-3,5-Dikarbonester

Ganz analog findet die Anlagerung von Diazobenzolimid statt, und zwar unter Bildung von *Triazolderivaten,* die sich in ätherischer Lösung langsam schon bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur bilden [5]):

$$\begin{array}{l} COOR \cdot C \quad N \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; ||| \quad\; | \;\rangle N \\ COOR \cdot C \quad N \end{array} = \begin{array}{l} COOR \cdot C — N \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; || \quad\quad \rangle N \\ COOR \cdot C — N \end{array}$$

10. Anlagerung von Natriummalonsäureester.

Gerade wie an olefinische Säuren addiert sich Natriummalonester auch an Acetylensäuren, wenn man ihn auf deren Ester in ätherischer Lösung längere Zeit einwirken läßt. Acetylendikarbonsäureester liefert so nach dem Zersetzen

---

[1]) Ruhemann und Stapleton, P. Ch. S. 16, 11 (1900).
[2]) Faworsky, J. pr. 51, 533 (1895). [3]) Wittorf, C. 1900, II, 29.
[4]) Buchner, B. 22, 842 (1889); Buchner und Fritsch, B. 26, 256 (1893); Buchner, A. 273, 252 (1893). [5]) Michael, Luehn und Highbee, C. 1898, II, 197.

mit Wasser und Schwefelsäure zunächst eine Tetrakarbonsäure, die unter Kohlensäureverlust in guter Ausbeute in *Akonitsäure* übergeht:

$$CHNa(COOR)_2 + \begin{matrix} C \cdot COOR \\ \vdots \\ C \cdot COOR \end{matrix} = \begin{matrix} CNa(COOR)_2 \\ \cdot \\ C \cdot COOR \\ \colon \\ CH \cdot COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ \cdot \\ C \cdot COOH \\ \colon \\ CH \cdot COOH \end{matrix}$$

Aus Phenylpropiolsäureester bildet sich analog *Phenyl-glutakonsäure*[1])

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : CH \cdot COOH \\ \cdot \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

und aus Acetylendikarbonsäureester und Oxalessigester ebenfalls *Akonitsäure*[2]).

Auch β-Diketone und β-Ketonsäureester addieren sich an Acetylenderivate unter Bildung von *Acyl-α-pyronen* bez. *α-Pyron-karbonsäureestern.* Die Vereinigung wird durch Erhitzen unter Zusatz von Natriumäthylat bewirkt, ev. auch in ätherischer Lösung[3]):

$$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOR + \begin{matrix} CH : C(OH) \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} = C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CH \cdot CO \diagdown \\ \diagdown C : C \cdot CH_3 \diagup \\ \cdot \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} O$$

Phenylpropiolester + Acetylaceton — Phenylmethylacetyl-α-pyron

In etwas anderer Weise erfolgt die Addition zwischen Phenylpropargylaldehyd und Malonester. Hier tritt erst Kondensation und dann Anlagerung der Karboxylgruppe ein unter Bildung ebenfalls eines *Pyronderivates*[4]).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH : C \cdot COOR \\ | \\ COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CH : C \cdot COOR \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$$

4-Phenyl-α-pyron-1-karbonester

---

1) Michael, J. pr. 49, 20 (1894); Ruhemann, Soc. 73, 1006 (1898); 75, 245 (1899).
2) Lovén, B. 22, 3053 (1889).
3) Ruhemann und Cunnington, Soc. 75, 778 (1899).
4) Claisen, B. 36, 3671 (1903).

Sulfhydril-, Sulfid-, Disulfid-, Sulfoxyd-, Disulfoxyd-, Sulfon- und Sulfin-Gruppe

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl in Berlin.

1. SH (Sulfhydril)-Gruppe.

Die einwertige SH-Gruppe (Sulfhydrilgruppe, Thiolgruppe) ist für die Merkaptane [1] **charakteristisch.** Sie entspricht der OH(Hydroxyl)gruppe der Alkohole und Phenole. Körper, welche die SH-Gruppe enthalten, werden auch als Thiole bezeichnet.

1. Einführung.

1. Durch Reduktion der Sulfochloride mit Zink und Schwefelsäure [2].

$$\underset{\text{Äthylsulfochlorid}}{C_2H_5SO_2Cl} + 6\,H = \underset{\text{Äthylmerkaptan}}{C_2H_5SH} + HCl + 2\,H_2O$$

$$\underset{\text{Benzolsulfochlorid}}{C_6H_5SO_2Cl} + 6\,H = \underset{\text{Phenylmerkaptan}}{C_6H_5SH} + HCl + 2\,H_2O$$

In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei den Py- und Bz-Oxychinolinen [Roos [2]), Edinger [2])].

2. Durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf Halogenalkyle der aliphatischen Reihe [3].

$$\underset{\text{Äthylchlorid}}{C_2H_5Cl} + KSH = \underset{\text{Äthylmerkaptan}}{C_2H_5SH} + KCl$$

Man leitet das Äthylchlorid in die in einer Retorte befindliche alkoholische Lösung von KSH und fügt Wasser hinzu. Das Merkaptan scheidet sich auf der Oberfläche ab. Es wird über Chlorkalzium destilliert. Sdp. 73°.

3. Durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf ätherschwefelsaures Salz [4].

$$\underset{\text{Äthyl-Ätherschwefelsaures Kalium}}{C_2H_5O \cdot SO_3K} + KSH = \underset{\text{Äthylmerkaptan}}{C_2H_5SH} + K_2SO_4$$

---

[1]) Die Merkaptane führen diesen Namen, weil sie sich mit Quecksilber (mercurius) verbinden (S. 673). Corpus mercurio aptum oder mercurium captans.

[2]) Vogt, A. 119. 143, 152 (1861); Roos, B. 21, 619 (1888); Edinger, B. 41, 937 (1908).

[3]) Regnault, A. 34, 25 (1840).

[4]) Klason, B. 20, 3407 ff. (1887). Zugleich entsteht durch eine sekundäre Reaktion Äthylsulfid (S. 675).

Diese Reaktion ist zur Darstellung aliphatischer Merkaptane die geeignetste.

Zur **Darstellung von Methylmerkaptan** wird 1/2 l absoluter Methylalkohol mit 750 ccm konzentrierter Schwefelsäure (besser noch englische Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure zu gleichen Teilen) in der Weise gemischt, daß der Alkohol in feinem Strahle in die Säure einfließt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Eis verdünnt und in eine Lösung von 2 3/4 kg kristallisierter Soda unter Umrühren eingegossen. Die Lösung, welche schwach alkalisch reagieren muß, wird stark eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert der größte Teil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge, welche das methylätherschwefelsaure Salz enthält, wird nochmals konzentriert. 500 g Kalihydrat werden in 1 l Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Mischung des Salzes und des Alkali wird in einem Kolben mit Abzugsrohr im Wasserbade erwärmt. Bei 30° beginnt die Reaktion und ist schnell beendet. Die entwickelten Gase werden, um den Schwefelwasserstoff zu beseitigen, durch eine Waschflasche geleitet, die eine konzentrierte Lösung von 50 g Kali enthält. Darauf gelangen die Dämpfe in eine zweite mit 350 g Kali und 700 ccm Wasser gefüllte Waschflasche. Hier wird das Methylmerkaptan absorbiert, während das gleichzeitig gebildete Methylsulfid auf der Oberfläche schwimmt oder verdunstet. Die alkalische Lösung des Methylmerkaptans wird zur Entfernung von Schwefelwasserstoff so lange mit essigsaurem Blei versetzt, als noch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und die alkalische Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt oder mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Merkaptan wird durch eine Kältemischung kondensiert, dann mittels geglühter Pottasche entwässert und durch fraktionierte Destillation von kleinen Mengen Methylsulfid getrennt. Ausbeute aus 1/2 l Methylalkohol: 200 g Methylmerkaptan und 40 g Methylsulfid. (Vgl. S. 675.)

4. Durch Verdrängung der Sulfonsäuregruppe mittels Kaliumsulfhydrats entstehen Thiophenole [1]. Ausbeute 40 %.

$$\underset{\text{Benzolsulfosaures Kalium}}{C_6H_5SO_3K} + KSH = \underset{\text{Thiophenol}}{C_6H_5SH} + K_2SO_3$$

5. Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Diazoniumsalze entstehen in einzelnen Fällen Thiophenolsulfonsäuren [2]. Zumeist werden bei dieser Reaktion Sulfide (S. 675) gebildet [3]. Ausbeute höchstens 30 %.

$$\underset{\text{Anhydrid der diazotierten Sulfanilsäure}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:N \\ \diagdown SO_3\end{matrix}} + K_2S = \underset{\text{Thiophenol p-sulfonsaures Kalium}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup SK(1) \\ \diagdown SO_3K(4)\end{matrix}} + N_2$$

6. Durch Einwirkung von xanthogensaurem Salz auf Diazoniumsalz entstehen Thiophenole in guter Ausbeute [4].

$$\underset{\substack{\text{Benzoldiazoniumchlorid} \\ \text{(Diazobenzolchlorid)}}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl} + \underset{\substack{\text{Äthylxanthogensaures} \\ \text{Kalium}}}{KS \cdot CS \cdot OC_2H_5} = \underset{\text{Phenylester der Äthylxanthogensäure}}{C_6H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5} + KCl + N_2$$

Dieser Ester liefert bei der Verseifung das Thiophenol.

$$C_6H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + 5\,H_2O = \underset{\text{Thiophenol}}{C_6H_5SH} + CO_2 + H_2S + C_2H_5OH$$

7. Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohole entstehen Thioalkohole, während aus Phenolen neben Thiophenolen auch Ester der Phosphorsäure gebildet werden [5].

$$5\,\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5OH} + P_2S_5 = 5\,\underset{\text{Äthylmerkaptan}}{C_2H_5SH} + P_2O_5$$

Die Ausbeuten sind bei dieser Methode nur gering.

---

[1] Stadler, B. 17, 2080 (1884).
[2] Klason, B. 20, 349 (1887).
[3] Ziegler, B. 23, 2471 (1890).
[4] Leuckardt, J. pr. [2] 41, 184 (1890).
[5] Kekulé, A. 90, 311 (1854).

8. Durch Einwirkung von Schwefel auf gemischte aromatische Organomagnesiumverbindungen [1]).

9. Durch Einwirkung von Schwefel auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} *bei Gegenwart von Chloraluminium entstehen Thiophenole neben Sulfiden* [2]).

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + S = \underset{\text{Thiophenol}}{C_6H_5(SH)}$$

Darstellung [2]): Zu einem Kilogramm Benzol und 130 g Aluminiumchlorid fügt man 80 g Schwefel und erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler 20—24 Stunden. Man versetzt mit Wasser und destilliert das abgeschiedene Öl. Zuerst geht unverändertes Benzol über, dann Thiophenol (Sdp. 170—173°). [Ausbeute?] Bei weiterer Destillation geht Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ bei etwa 288° (S. 674 ff.), schließlich bei 364—366° Diphenylendisulfid $S\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}S$ über.

2. Erkennung und quantitative Bestimmung [3]).

1. Die Merkaptane verbinden sich mit Metalloxyden zu Salzen (Merkaptiden). Das Metall ersetzt den Wasserstoff der SH(Sulfhydril-)Gruppe. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser. So erhält man Quecksilbermethylmerkaptid $(CH_3S)_2Hg$ durch Einleiten von Methylmerkaptan in eine wäßrige Lösung von Quecksilberzyanid in Form mikroskopischer vierkantiger Prismen. Schmp. 175°. Das aus Methylmerkaptan und essigsaurem Blei in ähnlicher Weise erhaltene Bleimethylmerkaptid $(CH_3S)_2Pb$ bildet mikroskopische Tafeln [4]). Ähnliche Verbindungen bildet Thiophenol, z. B. $(C_6H_5S)_2Hg$, farblose Nadeln aus absolutem Alkohol. $(C_6H_5S)_2Pb$ stellt einen gelben kristallinischen Niederschlag dar.

2. Thiophenol (auch Phenyldisulfid, aber nicht Äthylmerkaptan) färbt sich beim Erhitzen mit Vitriolöl erst kirschrot und dann blau [5]).

3. Über die Verbindungen der Merkaptane mit Aldehyden und Ketonen siehe B. 18, 883 (1885).

4. Über den Nachweis von Sulfhydrilgruppen in den Geweben mittels Nitroprussidnatrium siehe Heffter [6]).

5. Über Anlagerung von Merkaptan an ungesättigte Verbindungen s. S. 650.

6. Die **quantitative Bestimmung** der —SH-Gruppe [7]) beruht auf der Einwirkung von Magnesium-Jodmethyl auf Merkaptane. Sie verläuft nach der Gleichung

$$R \cdot SH + CH_3MgJ = CH_4 + RS \cdot MgJ$$

Sie läßt sich mit kleinen Substanzmengen ausführen und liefert gute Resultate.

Ausführlicher ist die Methode im Abschnitt über die Hydroxylgruppe beschrieben, für deren Bestimmung sie gleichfalls Anwendung finden kann.

---

[1]) Taboury, C. (1908) II, 1349. Vgl. den Abschnitt über Metallorganische Verbindungen.

[2]) Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 437 (1888).

[3]) Vgl. auch Eliminierung der SH-Gruppe S. 674.

[4]) Klason, B. 20, 3410 (1887).

[5]) Baumann und Preuße, H. 5, 321 (1881). Nach Taboury, C. (1908) II, 1350 geben auch o- und p-Thiokresol mit heißer konzentrierter H_2SO_4 Blaufärbung.

[6]) Heffter, C. (1907) I, 823.

[7]) Zerewitinoff, B. 41, 2236 (1908).

3. Eliminierung.

1. Durch Einwirkung von Brom auf Merkaptane entsteht Bromalkyl unter Austritt von SH [1]).

$$2\,C_2H_5(SH) + 6\,Br = \underset{\text{Bromäthyl}}{2\,C_2H_5Br} + 2\,HBr + Br_2S_2$$

1 a. Bei der Oxidation von Thiolen mit Bromwasser oder Perhydrol entstehen Disulgde (S. 676) [2]).

2. Schon durch den Luftsauerstoff geht die SH-Gruppe in die Disulfidgruppe —S·S— über [3]). Zu diesem Zwecke versetzt man die alkoholische Lösung des Merkaptans mit Ammoniak und läßt an der Luft stehen. Vitriolöl [4]) und Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. [5]) wirken ebenso.

$$\underset{\text{2 Mol. Phenylmerkaptan}}{\begin{matrix} C_6H_5SH \\ C_6H_5SH \end{matrix}} + O = \underset{\text{Phenyldisulfid}}{\begin{matrix} C_6H_5S \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix}} + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5SH \\ C_6H_5SH \end{matrix} + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + 2\,H_2O + \underset{\text{schweflige Säure}}{SO_2}$$

Hierin liegt ein Unterschied gegenüber der alkoholische Hydroxylgruppe, welche sich mit Schwefelsäure verbindet! (S. unter Hydroxylgruppe.)

$$C_2H_5(OH) + H_2SO_4 = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5O \cdot SO_3H} + H_2O$$

3. Durch Oxydation mit starker Salpetersäure [6]) oder Chamäleonlösung [7]) wird die SH-Gruppe oxydiert. Es entstehen Sulfonsäuren (S. unter Sulfonsäure-Gruppe).

$$\underset{\text{Äthylsulfid}}{C_2H_5(SH)} + O_3 = \underset{\text{Äthylsulfonsäure}}{C_2H_5 \cdot SO_3H}$$

Unterschied gegenüber der Hydroxylgruppe der Alkohole!

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2OH} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} + H_2O$$

4. Über das Verhalten von Merkaptanen gegen α-, β- und γ-Ketonsäuren siehe B. **18**, 262 (1885); **19**, 1786 (1886); **21**, 478 (1888).

Über **Selenomerkaptane** s. Tschugaeff, B. **42**, 49 (1909).

2. Sulfidgruppe S<.

Die Sulfidgruppe enthält ein zweiwertiges Schwefelatom. Bei Sättigung ihrer beiden Wertigkeiten durch Alkyl entstehen die Sulfide, z. B. $CH_3 \cdot S \cdot CH_3$ Methylsulfid. Die Sulfidgruppe entspricht der zweiwertigen Oxygruppe O< in den Äthern, z. B. $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ Methyläther. Daher lassen sich die Sulfide durch Eintritt von S an Stelle von O von den Äthern ableiten und

---

[1]) Friedel und Ladenburg, A. 145, 189 (1868). Diese Versuche bedürfen der Wiederholung.

[2]) Taboury, C. (1908) II, 1349.

[3]) Vogt, A. 119, 150 (1861).

[4]) Erlenmeyer und Lisenko, J. (1861) 590.

[5]) Vogt, A. 119, 148 (1861); Stenhouse, A. 149, 250 (1869).

[6]) Löwig und Werdmann, P. 49, 329 (1840).

[7]) Autenrieth, A. 259, 363 (1890). Gute Ausbeute.

werden auch als Thioäther bezeichnet. Sulfide sind auch in der Benzolreihe bekannt, z. B. $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$, Phenylsulfid.

Die Sulfide sind meist lauchartig riechende Flüssigkeiten.

1. Einführung.

1. Durch Destillation von Alkyljodiden oder ätherschwefelsauren Salzen mit Schwefelkalium[1].

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{2\,C_2H_5Cl} + K_2S = \underset{\text{Äthylsulfid}}{(C_2H_5)_2S} + 2\,KCl$$

$$\underset{\text{Äthylschwefelsaures Kali}}{2\,C_2H_5O \cdot SO_3K} + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2\,K_2SO_4$$

2. Durch Einwirkung von Jodalkyl auf Natriummerkaptid[2].

$$\underset{\text{Isopropyl-Natriummerkaptid}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot SNa} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} = \underset{\text{Isopropyl-Methylsulfid}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot SCH_3} + NaJ$$

Diese Reaktion entspricht der Ätherbildung aus Alkoholen und Jodalkylen (S. Hydroxylgruppe).

$$\underset{\text{Natriumalkoholat}}{C_2H_5ONa} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} = \underset{\text{Methyl-Äthyläther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3} + NaJ$$

3. Aus Diazobenzolchlorid + Schwefelammonium entsteht Phenylsulfid[3]) *in guter Ausbeute.* In der ersten Phase der Reaktion entsteht wahrscheinlich das sehr explosible Diazosulfid.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{2\,C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl} + (NH_4)_2S = \underset{\text{Hypothetisches Diazobenzolsulfid}}{C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} - S - \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot C_6H_5} + 2\,NH_4Cl$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} - S - \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot C_6H_5 = \underset{\text{Phenylsulfid}}{C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5} + 2\,N_2$$

Zur **Darstellung von Phenylsulfid**[1]) versetzt man die in einer geräumigen Schale befindliche und mit Eisstücken gekühlte Diazolösung mit Schwefelammon bis zur alkalischen Reaktion. Der zuerst erhaltene rötlichgelbe Niederschlag (hypothetisches Diazobenzolsulfid s. o.) zersetzt sich bei unterlassener Kühlung explosionsartig. Bei guter Kühlung erfolgt die Zersetzung allmählich. Das abgeschiedene Öl wird durch ein nasses Filter von der wäßrigen Lösung getrennt. Das Filter wird dann zur Gewinnung des Öls durchstochen, vom ausgeschiedenem Schwefel abgegossen und destilliert. Das Öl geht zum größten Teil zwischen 285 und 310° über. Das Destillat scheidet Kristalle ab, die aus Diphenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ bestehen. Der flüssige Anteil ist Phenylsulfid. Es wird zwei Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt, um alles Disulfid in Monosulfid überzuführen. Dieses siedet bei 290—292°. Ausbeute gut.

4. Aus Merkaptanen und Diazosalzen[4]).

$$\underset{\text{Natriumphenylmerkaptid}}{C_6H_5SNa} + \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{Cl \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot C_6H_5} = \underset{\text{Phenylsulfid}}{C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5} + NaCl + N_2$$

Zur **Darstellung von Phenylsulfid**[2]) läßt man die Diazolösung (1 Mol.) in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von Thiophenol einfließen. Das durch Wasser abgeschiedene Öl wird in Äther gelöst, von diesem befreit und nach dem Trocknen destilliert. Sdp. 292—294°.

---

[1]) Regnault, A. 34, 24 (1840). [2]) Obermeyer, B. 20, 2923 (1887).

[3]) Graebe und Mann, B. 15, 1683 (1882). Statt des Schwefelammons benutzt Boernstein, B. 34 3968 (1901) Kupronatriumthiosulfat.

[4]) Ziegler, B. 23, 2471 (1890).

2. Erkennung.

1. Die Sulfide verbinden sich nicht mit Metalloxyden, da sie kein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom besitzen. Natrium wirkt auf die Sulfide nicht ein (Unterschied gegen Merkaptane S. 673). Dagegen verbinden sie sich mit einigen Metallchloriden. $(C_2H_5)_2SHgCl_2$ wird durch Äthylsulfid aus einer alkoholischen Sublimatlösung kristallinisch gefällt. Monokline Prismen aus Äther. Schmp. 90°.

2. Brom wird addiert [1]):

$$(C_2H_5)_2S + Br_2 = (C_2H_5)_2SBr_2$$ (kristallinisch, leicht zersetzlich, gelbrot).

3. Dimethylsulfat wird schwierig addiert. Die Additionsprodukte geben mit Platinchlorwasserstoff schwer lösliche Niederschläge. Kehrmann und Duttenhöfer, B. 38, 4297 (1905); 39, 3559 (1906).

4. Über Anlagerung von Benzylchlorid an Benzylsulfid bei Gegenwart von Eisenchlorid vgl. K. A. Hofmann und Ott, B. 40, 4932 (1907).

3. Eliminierung.

1. Durch Oxydation geht die Sulfidgruppe zunächst in die Sulfoxydgruppe (SO), dann in die Sulfongruppe (SO_2) über.

$$\underset{\text{Propylsulfid}}{(C_3H_7)_2S} + O = \underset{\text{Propylsulfoxyd}^{2)}}{(C_3H_7)_2SO}$$

$$\underset{\text{Methyl-Äthylsulfid}}{CH_3 \cdot S \cdot C_2H_5} + O_2 = \underset{\text{Methyl-Äthylsulfon}^{3)}}{CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5}$$

2. Chlor eliminiert bei Gegenwart von Jod aus den höheren Sulfiden den Schwefel, unter Bildung von α-Chlorderivaten der zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffe [4]).

$$(C_3H_7)_2S \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Trichlorpropan}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_3}$$

3. Disulfidgruppe —S—S—.

Die zweiwertige Disulfidgruppe besteht aus zwei aneinander durch eine Wertigkeit haftenden Schwefelatomen.

1. Einführung.

1. Durch Einwirkung von Kaliumdisulfid auf äthylschwefelsaures Kali [5]) werden Alkyl-Disulfide gebildet.

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäures Kalium}}{2\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} SO_2} \xrightarrow{K_2S_2} \underset{\text{Diäthyl-Disulfid}}{C_2H_5 \cdot S - S \cdot C_2H_5}$$

Die Reaktion geht bei Destillation der wäßrigen Lösungen der Komponenten vor sich.

---

[1]) Rathke, A. 152, 214 (1869).

[2]) Beckmann, J. pr. [2] 17, 455. Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Chamäleon. Vgl. Mauther, B. 39, 1349 (1906). Oxydation mit Chamäleon.

[3]) Wissinger, Bl. 48, 110 (1887). Oxydation mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew.

[4]) Spring et Lecrenier, Bl. 48, 623 (1887).

[5]) Zeise, A. 11, 1 (1834); Morin, A. 32, 267 (1839); Kopp, A. 35, 345 (1840); Cahours, A. 61, 98 (1847). Vgl. auch Löwig und Weidmann, P. 49, 123 (1840).

2. Durch Einwirkung von Jod auf Natriummerkaptid[1]:

$$\underset{\text{Äthylmerkaptan}}{2\,C_2H_5SNa} + J_2 = \underset{\text{Äthyl-Disulfid}}{C_2H_5 \cdot S - S \cdot C_2H_5} + 2\,NaJ$$

3. Durch Einwirkung von Vitriolöl auf Merkaptane (siehe S. 673 Nr. 2) und auf Thiophenol (Phenylmerkaptan)[2].

Ähnlich verlaufen die Reaktionen in der aromatischen Reihe.

4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid auf Merkaptan in sehr guter Ausbeute[3].

$$2\,C_6H_5SH + PCl_5 = C_6H_5S \cdot SC_6H_5 + 2\,HCl$$

Darstellung von Phenyldisulfid aus Phenylmerkaptan. 10 g frisch destilliertes Phenylmerkaptan (2 Mol.) wurden bei etwa -15^0 mit 10,2 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in Reaktion gebracht. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff ging das letztere bei tüchtigem Umschütteln allmählich in Lösung; dabei zeigte das Thermometer in dem Reaktionsgemisch schließlich die Temperatur von $+20^0$. Hierauf wurde im Wasserbade erwärmt und zur Vertreibung von gelöstem Chlorwasserstoff trockenes Kohlendioxyd durchgeleitet. Bei stärkerem Erhitzen destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die durch den Siedepunkt von 77—78^0 und durch den Nachweis der mit Wasser gebildeten phosphorigen Säure bestimmt als Phosphortrichlorid erkannt wurde. Bei diesem Versuche wurden 5,4 g reines Phosphortrichlorid erhalten, während nach der Theorie 6,6 hätten entstehen sollen. Der im Fraktionierkölbchen gebliebene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol 9,6 g reines Phenyldisulfid vom Schmp. 60^0 lieferte, gegen 9,9 nach der Theorie.

5. Vgl. auch unter Sulfhydrilgruppe S. 674, Nr. 2.

2. Erkennung und Eliminierung.

1. Die Sulfide sind Flüssigkeiten von zum Teil widerlichem Geruch. Sie verbinden sich wie die Monosulfide (S. 674) mit 2 Mol. Brom [z. B. $(C_6H_5)_2S_2Br_2$].

2. Durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure geht die Disulfidgruppe in die Sulfhydril(Merkaptan)-Gruppe über.

$$\underset{\text{2 Mol. Phenylsulfid}}{\begin{array}{c}C_6H_5S\\ |\\ C_6H_5S\end{array}} + H_2 = \underset{\text{Phenylmerkaptan}}{2\,C_6H_5SH}$$

3. Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure[4]) geht die Disulfidgruppe in die Sulfongruppe über.

$$C_6H_5 \cdot S - S \cdot C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{Benzol-Sulfonsäure}}{2\,C_6H_5 \cdot SO_3H}$$

4. Sulfoxydgruppe (SO<).

Die Sulfoxydgruppe ist zweiwertig.

Sie entsteht durch gemäßigte Oxydation der Sulfide (Thioäther) (S. 676 Nr. 1)[5]) mit Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. oder bequemer mit Wasserstoffsuperoxyd.

$$\underset{\text{Isoamylsulfid}}{(C_5H_{11})_2S} + O = \underset{\text{Isoamylsulfoxyd}}{(C_5H_{11})_2SO}$$

[1]) Kekulé und Linnemann, A. 123, 277 (1862).
[2]) Stenhouse, A. 149, 250 (1869).
[3]) Autenrieth und A. Geyer, B. 41, 4256 (1908). [4]) Otto, B. 13, 1275 (1880).
[5]) Saytzew, A. 139, 355 (1866); Grabowsky, A. 175, 349 (1875).

Zur **Darstellung von Dibenzylsulfoxyd** $C_6H_5CH_2 - SO - CH_2C_6H_5$ löst man 10 g Benzylsulfid $C_6H_5CH_2 - S - CH_2C_6H_5$ in Eisessig und fügt dann in der Kälte etwas mehr als die berechnete Menge 30 proz. Wasserstoffperoxydlösung (6 g) hinzu. Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur fällt man das entstandene Sulfoxyd mit Wasser aus, wäscht es sorgfältig mit Wasser und trocknet im Exsikkator. Schmp. 133°. Höhere Oxydationsprodukte entstehen nicht[1]).

Durch Oxydation entsteht aus der Sulfoxydgruppe die Sulfongruppe (siehe unten). Es entsteht $SO_2<$ aus SO.

Die Sulfoxyde sind also Zwischenprodukte zwischen den Sulfiden und Sulfonen.

Durch Reduktion geht die Sulfoxydgruppe in die Sulfhydrilgruppe (S. 671) über. Es entsteht — SH aus < SO.

5. Disulfoxydgruppe —SO·SO—.

Disulfoxyde enthalten die Gruppe — SO · SO —. Sie entstehen durch Oxydation der Disulfide (S. 676) mit Wasserstoffperoxyd.

$$\underset{\text{Diphenylsulfid}}{C_6H_5 \cdot S - S \cdot C_6H_5} + O_2 = \underset{\text{Diphenyldisulfoxyd}}{C_6H_5 \cdot SO - SO \cdot C_6H_5}.$$

Zur **Darstellung von Dibenzyl-disulfoxyd** $C_6H_5CH_2 \cdot SO - SO \cdot CH_2C_6H_5$ fügt man zu einer kalten Lösung von Benzyldisulfid $C_6H_5CH_2 \cdot S - S \cdot CH_2C_6H_5$ in Eisessig 3 proz. Wasserstoffperoxyd in nicht zu großem Überschusse. Hierbei wird ein Teil des Disulfids als feines Pulver gefällt. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln so lange bei Zimmertemperatur stehen, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu bei kleinen Mengen (einigen Grammen) vier bis fünf Tage nötig sind. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Wasser und Kochsalz gefällt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt das Disulfoxyd zunächst ölig, aber nach einiger Zeit erstarrt es. Man reinigt es durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol. Schmp. 108°[1]).

6. Sulfongruppe $SO_2<$.

Die Sulfongruppe $SO_2<$ ist zweiwertig.

1. Einführung.

1. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chamäleon wird die Sulfidgruppe S< in die Sulfongruppe übergeführt[2]).

$$\underset{\text{Diäthylsulfid}}{C_2H_5 - S - C_2H_5} + O_2 = \underset{\text{Diäthylsulfon}}{C_2H_5 - SO_2 - C_2H_5}$$

2. Durch Einwirkung von Bromalkyl auf sulfinsaure Salze (S. 679) in alkoholischer Lösung[5]).

$$\underset{\text{Natriumsalz d. Äthylsulfinsäure}}{C_2H_5SO_2Na} + C_2H_5Br = \underset{\text{Diäthylsulfon}}{C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5} + NaBr.$$

Diese Reaktion gelingt auch leicht in der aromatischen Reihe[3]) [4]).

3. Durch trockne Destillation gewisser Sulfonsäuren (S. unter Sulfonsäure-Gruppe).

---

[1]) Hinsberg, B. 41, 2838 (1908) und private Mitteilung des Herrn Hinsberg.
[2]) Saytzew, A. 144, 148 (1867).
[3]) Saytzew, A. 144, 148 (1867). Beckmann, J. pr. [2] 17, 458.
[4]) Otto, B. 13, 1278 (1880).

2. Erkennung.

Die Sulfone sind meist kristallinische, hochsiedende Körper von großer Beständigkeit.

Sie werden durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht zu Sulfiden reduziert [1]).

7. Sulfingruppe (HSO_2-).

Die Sulfingruppe ist einwertig. Ihre Verbindungen sind Säuren. $CH_3 \cdot SO(OH)$ Methylsulfinsäure, $C_6H_5 \cdot SO(OH)$ Benzolsulfinsäure.

1. Einführung.

1. Durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid (SO_2) oder von Schwefelsäure-Anhydrid (SO_3) auf Zinkalkyl entstehen die Zinksalze der Sulfinsäure [2]).

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{Zn(C_2H_5)_2} + 2\,SO_2 = \underset{\text{Zinksalz d. Äthylsulfinsäure}}{Zn(C_2H_5SO_2)_2}$$

2. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Lösung von aliphatischen und aromatischen Sulfonsäurechloriden in guter Ausbeute [3]).

$$\underset{\text{Äthylsulfonsäurechlorid}}{2\,C_2H_5SO_2Cl} + 2\,Zn = \underset{\text{Zinksalz d. Äthylsulfinsäure}^{4)}}{Zn(C_2H_5SO_2)_2} + ZnCl_2$$

3. Durch Reduktion von Diazoniumsulfaten mittels Kupfer [5]) *oder Alkohol* [6]).

Zunächst wird das Diazoniumsulfat zu Diazoniumsulfit reduziert (I).

$$\text{I}\quad C_6H_5N:NSO_4H + SO_3H_2 = C_6H_5N:NSO_3H + SO_4H_2$$

Dann wird die HSO_3-Gruppe zur HSO_2-Gruppe reduziert (II)

$$\text{II}\quad C_6H_5N:NSO_3H - O = C_6H_5N.NSO_2H;$$

wobei der Sauerstoff von dem Reduktionsmittel aufgenommen wird. Schließlich geht das Diazoniumsulfinat unter Austritt von Stickstoff in die Sulfinsäure über (III).

$$\text{III}\quad C_6H_5N:NSO_2H = C_6H_5SO_2H + N_2.$$

Darstellung von Benzolsulfinsäure. 10 g Anilin werden in einer Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärke-Reaktion versetzt. Dann wird eine erkaltete Mischung von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g Wasser hinzugefügt und unter Kühlung mit Eis so lange schweflige Säure eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten ist. Die klare Lösung wurde schließlich mit 50—60 g Kupferpaste oder Kupferpulver (vgl. 2. Bd. 338) versetzt. Es wird filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Den Äther läßt man bei Zimmertemperatur verdunsten. Schmp. 83—84°. Ausbeute 90 % der Theorie. (Gattermann [5]).)

4. Nach der Reaktion von Friedel und Crafts (vgl. 2. Bd. 297, 345, 564) durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [7]).

---

[1]) Otto, B. 13, 1275 (1880).
[2]) Hobson, A. 102, 76 (1857); 106, 287 (1858) [Methylsulfinsaures Zink].
[3]) Schiller und Otto, B. 9, 1585 (1876).
[4]) Autenrieth, A. 259, 364 (1890).
[5]) Gattermann, B. 32, 1137 (1899).
[6]) Vgl. B. 41, 3315, Anmerkg. 2 u. 3 (1908).
[7]) Knoevenagel und Kenner, B. 41, 3315 (1908).

Um gute Ausbeuten zu erhalten, muß 1. die Reaktion bei niederer Temperatur verlaufen, 2. die Reaktion durch trockene Salzsäure eingeleitet und 3. die Zerlegung der Additionsprodukte von Sulfinsäuren und Aluminiumchlorid nicht durch Säuren, sondern durch Alkalien erfolgen.

Darstellung von p-Toluolsulfinsäure $C_6H_4(CH_3)(HSO_2)$. In ein Gemenge von 10 g Toluol, 40 g Schwefelkohlenstoff (der als Verdünnungsmittel dient) wurde bei 10° fünf Minuten trocknes Salzsäuregas und zwei Stunden trocknes Schwefeldioxyd geleitet. Das Reaktionsprodukt wird nach etwa zwölfstündigem Stehen auf Eis gegossen, mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, erwärmt und zugleich der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Das Toluol wird dabei vollständig aufgebraucht. Die von Tonerde getrennte alkalische Lösung wird auf etwa 150 ccm eingedampft und mit Salzsäure zerlegt. Die ausgefällte p-Toluolsulfisäure schmilzt bei 84°. Ausbeute 16 g, entsprechend 94 % der Theorie. (Knoevenagel und Kenner[1]).)

5. Nach der Reaktion von Grignard durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf Alkylmagnesiumhalogenide[2]). Vgl. im Abschnitt Metallorganische Verbindungen.

6. Sulfinsäure-Anhydride entstehen durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf aromatische Sulfinsäuren in sehr guter Ausbeute[3]).

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5SO_2H \\ C_6H_5SO_2H \end{array}\right. - H_2O \longrightarrow C_6H_5\cdot SO\cdot O\cdot SO\cdot C_6H_5$$

2 Mol. Benzolsulfinsäure — Anhydrid der Benzolsulfinsäure

2. Erkennung und Eliminierung.

Die freien Säuren sind meist unbeständig.

Über Verbindungen von Benzolsulfinsäure mit salpetriger Säure siehe A. 141, 370 und B. 11, 515, 1590 (1878).

Durch Oxydation geht die Sulfingruppe in die einwertige Sulfonsäuregruppe ($-HSO_3$) über (S. unter Sulfonsäure-Gruppe).

Durch Einwirkung von Brom auf die Salze der Sulfinsäuren geht die Sulfinsäuregruppe in die zweiwertige Sulfongruppe (SO_2) über. (S. 678).

Durch Reduktionsmittel entsteht die Merkaptangruppe (SH —) (S. 671).

[1]) Knoevenagel und Kenner, B. 41, 3315 (1908).
[2]) Vgl. B. 41, 3316 Anmerkg. 1, 2, 3 (1908).
[3]) Knoevenagel und L. Polack, B. 41, 3325 (1908).

Zyan-, Oxyzyan-, Isozyan-, Thiozyan- und Selenozyangruppe

bearbeitet von

Priv.-Doz. Dr. H. Großmann und **Dr. A. Aufrecht** in Berlin.

A. Zyangruppe ($\overset{4}{C}\overset{3}{N}$—).

Die einwertige Zyan- oder Nitrilgruppe findet sich im Zyan und seinen Polymeren $(CN)_x$, ferner in der Blausäure und ihren Derivaten.

Mit der OH-Gruppe zusammen bildet sie die Zyan- bez. die Isozyansäure.

Man schreibt der Zyangruppe die chemische Konstitution · C ⋮ N zu[1]).

I. Einführung.

a) Zyan.

1. Auf trocknem Wege durch Erhitzen von Schwermetallzyaniden wie AgCN, $Hg(CN)_2$ usw., wobei zugleich Bildung des braunen, festen Parazyans infolge von Polymerisation erfolgt.

$$2\,AgCN = Ag_2 + \underset{\text{Zyangas}}{(CN)_2} \cdot \text{Ausbeute wechselnd.}$$

2. Auf nassem Wege durch Erwärmen von Kupfersulfat mit Kaliumzyanid in wäßriger Lösung[2])

$$4\,KCN + 2\,CuSO_4 = 4\,K_2SO_4 + \underset{\text{Kuprozyanid}}{Cu_2(CN)_2} + \underset{\text{Zyangas}}{(CN)_2}.$$

Darstellung von Zyangas. Zur Lösung von 2 Teilen Kupfersulfat in 4 Teilen Wasser, die sich auf einem Wasserbade befindet, läßt man eine konzentrierte Lösung von 1 Teil Kaliumzyanid allmählich einfließen. Es muß ein möglichst reines Kaliumzyanid verwendet werden, um Beimengungen von Kohlendioxyd zu vermeiden. 10 g Kaliumzyanid geben 850 ccm Zyangas. Um aus dem zurückbleibenden Kupferzyanür ebenfalls Zyangas zu entwickeln, kann man es mit Eisenchloridlösung im geringen Überschuß oder mit Braunstein und Essigsäure gelinde erwärmen.

---

1) Henrich, Neuere Anschauungen der organ. Chemie, Braunschweig 1908; Nef, A. 287, 265 (1895); Wade, P. Ch. S. 16, 156 (1900); Chattaway und Wadmore, P. Ch. S. 18, 556 (1902); Peratoner und Palazzo, R. A. L. 16 II, 501 (1907); Palazzo und Scelsi, Gazz. chim. ital. 38 I, 659 (1908).

2) Jacquemin, C. r. 100, 1005 (1885); B. 18, 321 Ref. (1885).

3. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Phosphorsäureanhydrid, konzentrierter Schwefelsäure usw. auf Ammoniumoxalat [1]).

$$\underset{\text{Ammoniumoxalat}}{\begin{matrix} COONH_4 \\ \cdot \\ COONH_4 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Zyan}}{\begin{matrix} CN \\ \cdot \\ CN \end{matrix}} + 4\,H_2O$$

b) HCN, Zyanwasserstoffsäure (Blausäure) und ihre Salze.

4. Durch Einwirkung von Fermenten (Emulsin) auf Glukoside (Amygdalin) [2]). (Vgl. 2. Bd. 321.)

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_6H_5 \cdot CH}\begin{matrix} \cdot CN \\ \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10} \end{matrix} + 2\,H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + 2\,\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + HCN$$

5. Wasserfreie Blausäure wird erhalten, wenn man eine kalte Mischung von gleichen Raumteilen Schwefelsäure und Wasser auf 98 %iges Kaliumzyanid tropfen läßt [3]).

Über Darstellung wasserfreier Blausäure s. S. 420.

6. Durch Erhitzen von Kohle und stickstoffhaltigen Substanzen in Gegenwart von metallischem Kalium oder Kaliumkarbonat bildet sich Kaliumzyanid. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen bildet sich gelbes Blutlaugensalz (Kaliumferrozyanid) [4]).

7. Durch Überleiten von Ammoniakgas über starkglühende Kohlen im Porzellanrohr bildet sich Zyanwasserstoffsäure, die sich mit überschüssigem Ammoniak zu Ammoniumzyanid umsetzt [5]).

$$2\,NH_3 + C = \underset{\text{Ammoniumzyanid}}{CN \cdot NH_4} + 2\,H.$$

Darstellung von Zyanwasserstoff nach dem Verfahren von Woltereck [2]). Ein Generator, wie er gewöhnlich zur Herstellung von Generatorgas verwendet wird, wird mit Holzkohle gefüllt und durch Einblasen von Luft betrieben, bis die im unteren Teil des Generators befindliche Kohle in starkes Glühen gekommen ist. Alsdann wird ein Gemisch von Ammoniakgas und Luft unterhalb des Rostes eingeführt, oder besser noch, das Ammoniak wird etwas oberhalb der Zone der größten Hitze in den Generator eingeleitet. Es bildet sich Zyanwasserstoffgas zu etwa 90 % des angewendeten Ammoniaks.

8. Durch Überleiten von Ammoniakgas und Kohlenoxyd über erhitzten Platinschwamm bildet sich ebenfalls Zyanwasserstoffsäure und weitergehend Zyanammonium [6]).

$$2\,NH_3 + CO = CN \cdot NH_4 + H_2O.$$

9. Aus Karbiden durch Überleiten eines Gemisches von Stickstoff und Wasserdampf bei erhöhter Temperatur [7]).

10. Über weitere technische Gewinnungsmethoden von Kaliumzyanid vgl. Bertelsmann [8]), von Zyaniden überhaupt Z. angew. Chem. 22, 1446 (1909).

---

[1]) Storch, B. 19, 2459 (1886).

[2]) Hébert, Bl. [3] 19, 310; C. 1898 I, 1138.

[3]) Wade und Panting, P. Ch. S. 1897/98, Nr. 190, 49; C. 1898 I, 826; Gattermann, A. 357, 318 (1907).

[4]) Warren, Chem. N. 72, 40 (1895).

[5]) Langlois, A. ch. 76, 111 u. [2] 1, 117; A. 38, 64 (1841); Kuhlmann, A. 38, 62 (1841); Woltereck, D.R.P. 169032; C. 1906 I, 1304; C. r. 146, 929 (1908); C. 1908 I, 2078. [6]) Kuhlmann, A. 38, 62 (1841).

[7]) N. Caro, D.R.P. 88363.

[8]) Bertelsmann, Technologie der Zyanverbindungen (1907).

c) Blausäureester, Nitrile R(Alk, Ar) — CN.

1. Aus den Ammoniumsalzen der Säuren durch wasserentziehende Mittel wie Phosphorpentoxyd, Glyzerin, konzentrierte Schwefelsäure, wobei als Zwischenprodukte Säureamide entstehen [1].

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3\,COO\,NH_4} \rightarrow \underset{\text{Acetamid}}{CH_3\,CO\,NH_2} \rightarrow \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3\,CN}$$

Daher findet die Bildung der Nitrile auch statt bei Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Phosphorpentoxyd, Phosphorpentasulfid [2] *und Thionylchlorid* [3] *auf Säureamide.*

$$\underset{\text{Amid der Essigsäure}}{CH_3\,CO\,NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylester der Blausäure}}{CH_3CN.}$$

Darstellung des Acetonitrils. 5 g Acetamid und 10 g Thionylchlorid werden ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht. Nach dem Aufhören der zunächst heftigen Reaktion wird noch acht bis zehn Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich reichliche Mengen von Salzsäure und Schwefeldioxyd bilden. Die Reaktionsmasse geht schließlich bis auf eine verhältnismäßig beträchtliche Quantität eines harzigen Rückstandes in eine dunkle Flüssigkeit über. Diese liefert, abgegossen und abdestilliert, bei 82° C siedendes wasserhelles Acetonitril, dessen Menge etwa die Hälfte des angewandten Amids beträgt.

Die Nitrile der hochmolekularen Fettsäuren, Lauronitril, Myristonitril, Palmitonitril und Stearonitril, werden in fast quantitativer Ausbeute erhalten, indem man die flüssige oder zerriebene freie Säure mit Phosphorpentachlorid zusammen in molekularen Verhältnissen erwärmt, das entstehende ölige Gemisch mit überschüssiger starker wäßriger Ammoniakflüssigkeit zersetzt und dem niedergeschlagenen, abfiltrierten und getrockneten Amid mit Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers entzieht [4].

2. Durch Erhitzen besonders aromatischer Säuren mit Rhodankalium oder Rhodanblei [5].

3. Aus Aldoximen durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid oder Thionylchlorid [6].

$$\underset{\text{Benzaldoxim}}{C_6H_5 \cdot CH : NOH} \rightarrow \underset{\text{Phenylzyanid}}{C_6H_5 \cdot CN.}$$

Darstellung von Phenylzyanid. In eine siedende Benzollösung von Benzaldoxim läßt man tropfenweise die berechnete Menge Thionylchlorid, gelöst in seinem Gewicht Benzol, einfließen, bis sich kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt. Das überschüssige Thionylchlorid und das Benzol werden abdestilliert und der Rückstand durch Destillation rektifiziert. Ausbeute unbekannt.

4. Bei Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide (in beträchtlicher Menge nur bei höheren Fettsäuren).

Es entstehen die Nitrile der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Fettsäuren. Zwischenprodukte dieser Reaktion sind die um ein Kohlenstoffatom ärmeren, primären Amine, dann Dibromamine, so daß man die Bildung der Nitrile auch aus primären Aminen direkt erhalten kann [7].

1. $\underset{\text{Nonylsäureamid}}{C_8H_{17}\,CO\,NH_2} + Br_2 + 4\,NaOH = \underset{\text{Oktylamin}}{C_8H_{17}\,NH_2} + 2\,NaBr + Na_2\,CO_3 + 2\,H_2O$
2. $C_8H_{17}\,NH_2 + 2\,Br_2 + 2\,NaOH = C_8H_{17}\,NBr_2 + 2\,NaBr + 2\,H_2O$
3. $C_8H_{17}\,NBr_2 + 2\,NaOH = \underset{\text{Oktylnitril}}{C_7H_{15}\,CN} + 2\,NaBr + 2\,H_2O$

---

[1] Storch, B. 19, 2459 (1886).
[2] Dumas, Malagutti und Leblanc, A. 64, 332 (1847); Henry, A. 152, 148 (1869). [3] Michaelis und Siebert, A. 274, 312 (1893).
[4] Krafft und Stauffer, B. 15, 1728 (1882).
[5] Letts, B. 5, 669 (1872); Krüss, B. 17, 1766 (1884); Gabriel, B. 25, 419 (1892).
[6] Moureu, Bl. [3] 11, 1067 (1894); Posner, B. 30, 1698 (1897).
[7] Hofmann, B. 17, 1406, 1920 (1884).

Darstellung von Oktonitril. Man läßt die Mischung von 1 Mol. Nonylsäureamid mit 3 Mol. Brom möglichst schnell in eine 10%ige Natronlauge einlaufen, schüttelt um bis zur Bildung einer gleichmäßigen, hellgelben Mischung und treibt das gebildete Oktonitril mit Wasserdämpfen über. Da es noch stark bromhaltig ist, wird das zu Boden sinkende Nitril aus stark alkalischer Lösung noch einmal mit Wasserdämpfen übergetrieben. Eine vollständige Trennung vom Brom ist nicht möglich. Ausbeute 25—30%.

Die Bildung der Nitrile nach dieser Methode erfolgt nur in den höheren Reihen der Amide von fünf Kohlenstoffatomen an aufwärts. Unterhalb dieser Molekulargröße ist die Ausbeute infolge der Bildung von Amin und Harnstoff nicht mehr lohnend.

In analoger Weise findet die Bildung von Nitrilen statt durch Einwirkung von zwei Molekülen Kali in alkoholischer Lösung auf Alkyldichloramine [1].

$$\underset{\text{Amyldichloramin}}{C_5H_{11}NCl_2} + 2\,KOH = \underset{\text{Valeronitril}}{C_4H_9CN} + 2\,KCl + 2\,H_2O$$

5. Aus Halogenalkylen durch Einwirkung von Zyankalium [2].

$$C_2H_5J + KCN = C_2H_5CN + KJ.$$

Die Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie häufig zur Aufklärung der Konstitution der Zyanide und Nitrile benutzt worden ist.

Zur **Darstellung von Äthylnitril** werden 3,10 g Kaliumzyanid mit 7,5 g Äthyljodid bei 150° 16 Stunden lang im Schießrohr erhitzt. Da sich das Äthyljodid beim Zuschmelzen des Rohres leicht zersetzt, wird das Rohr nur mit Kaliumzyanid gefüllt, dann in eine Kapillare ausgezogen und durch Erwärmen und Abkühlenlassen des Rohres das Äthyljodid hineingesaugt. Nach dem Öffnen des Rohres wird der Inhalt mit 20 ccm Wasser in einen Kolben gebracht, das Rohr mit 2 ccm Alkohol nachgespült, 2 ccm Kalilauge zugesetzt und destilliert. Die Ausbeute ist 45,3 Teile Nitril auf 100 Teile Kaliumzyanid an Stelle der theoretischen Ausbeute von 84 Teilen Nitril pro 100 Teile Zyanid.

6. Durch Destillation von alkylschwefelsauren Salzen mit Kaliumzyanid [3].

$$\underset{\text{Äthylschwefelsaures Kalium}}{C_2H_5 \cdot OSO_3K} + KCN = \underset{\text{Äthylzyanid}}{C_2H_5CN} + K_2SO_4.$$

Darstellung von Acetonitril. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumzyanid [4].

$$SO_2(OCH_3)_2 + 2\,KCN = 2\,CH_3CN + K_2SO_4.$$

1 Mol. gepulvertes Kaliumzyanid (= 65 g) wird in etwa 50 bis 60 ccm Wasser nahezu gelöst. Hierzu bringt man in etwa drei Portionen 1 Mol. (= 126 g) Dimethylsulfat unter lebhaftem Schütteln, wobei gut gekühlt werden muß. Die milchige Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert, wobei zwischen 76° und 82° rohes Acetonitril (etwa 41 g) übergeht. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit wird mit einem weiteren Mol. Kaliumzyanid versetzt und im Wasserbade am Kühler erwärmt. Durch Abkühlen und gelindes Erwärmen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu regeln. Bei richtiger Führung genügt die Selbsterwärmung, um ein gleichmäßiges Abdestillieren des Acetonitrils zu bewirken. Schließlich wird im siedenden Wasserbade bis zum Erstarren des Rückstandes destilliert. Das rohe Acetonitril wird getrocknet und rektifiziert.

7. Durch Erhitzen von aromatischen sulfonsauren Salzen mit Kaliumzyanid [5].

$$\underset{\text{Phenylsulfonsaures Natrium}}{C_6H_5SO_3Na} + KCN = \underset{\text{Phenylzyanid}}{C_6H_5CN} + KNaSO_3.$$

---

[1] Berg, A. ch. [7] 3, 343 (1894).

[2] Williamson, J. pr. 61, 60 (1854); Anger, C. r. 145, 1287 (1907); Guillemard, A. ch. [8], 14, 363 (1908).

[3] Pelouze, A. 10, 249 (1834); Frankland u. Kolbe, A. 65, 297 (1848); Linnemann, A. 148, 252 (1868); Guillemard, A. ch. [8] 14, 363 (1908).

[4] Walden, B. 40, 3215 (1907). [5] Merz, Z. 1868, 33

8. Aus den Phosphorsäureestern der Phenole mit Kaliumzyanid[1]).

$$\underset{\text{Triphenylphosphorsäureester}}{PO \cdot (OC_6H_5)_3} + 3\,KCN = K_3PO_4 + 3\,\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN}.$$

9. Durch Einwirkung von Kaliumzyanid auf die Bisulfit-Additionsverbindungen Schiffscher Basen[2]).

$$R \cdot \overset{H}{N} \cdot \overset{H_2}{C} \cdot SO_3Na + KCN = KNaSO_3 + R \cdot \overset{H}{N} \cdot \overset{H_2}{C} \cdot CN.$$

10. Durch Erwärmen von Kaliumzyanid mit den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen[3]).

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot Cl} + KCN = KCl + C_6H_5\,CN + N_2.$$

Darstellung von Benzonitril. 25 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in 150 g Wasser durch Erwärmen gelöst und der heißen Lösung 28 g 96%iges Kaliumzyanid zugesetzt. Der anfänglich unter Zyangasentwicklung entstandene Niederschlag löst sich bald wieder auf, worauf man in die in einem Kolben mit Rückflußkühler und Trichter befindliche und auf etwa 90° erwärmte Lösung unter tüchtigem Schütteln eine Diazobenzolchloridlösung fließen läßt. Die letztere ist bereitet durch Mischen von 7 g Natriumnitrit, gelöst in 20 g Wasser, mit der Lösung von 9,3 g Anilin in 80 g Wasser und 20,6 g Salzsäure (spez. Gewicht 1,17). Darauf wird das Ganze der Destillation unterworfen, das übergehende Öl mit Äther extrahiert und mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Beim Fraktionieren werden 6,5 g Benzonitril erhalten, die bei 184° sieden. Die Ausbeute entspricht 63% der Theorie.

Die Methode ist außerordentlich wichtig für die Einführung der Zyangruppe in den aromatischen Kern.

11. Durch Erhitzen der Formylderivate des Anilins und seiner Homologen in Gegenwart von Wasserstoff und Zinkstaub[4]).

$$\underset{\text{Formanilid}}{C_6H_5 \cdot NH\,CHO} \rightarrow \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5\,CN} + H_2O.$$

Darstellung von Benzonitril. Formanilid wird mit dem fünffachen Gewicht gereinigten Zinkstaubs im Fraktionierkolben und unter Rückflußkühlung zum Kochen erhitzt. Es entweicht Wasserstoff, gemischt mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Nebenbei bildet sich der vorübergehende Geruch von Isonitril. Beim Destillieren geht ein farbloses, später dunkelgefärbtes Öl über, das zum größten Teil in Salzsäure löslich ist. Der Rückstand wird mit Äther gesondert und fraktioniert. Zwischen 192° und 194° geht Benzonitril über. Ausbeute 10% von Formanilid nach Gousirorowski und Merz, B. 17, 74 (1884).

12. Durch Erhitzen von Isonitrilen; bei höher siedenden am Rückflußkühler, bei niedrig siedenden im Schießrohr bei 200°. Die Reaktion ist besonders für die Darstellung von aromatischen Nitrilen geeignet[5]).

$$\underset{\text{Phenylzyanid}}{C_6H_5 \cdot N \vdots C} \rightarrow \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot C \vdots N}.$$

13. Durch anhaltendes Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver am Rückflußkühler im Ölbade bei 180° bis 200°, wobei sich zunächst Isonitrile bilden[6]).

$$\underset{\text{Phenylsenföl}}{C_6H_5\,NCS} + Cu = CuS + C_6H_5\,CN.$$

14. Durch Einwirkung von sublimiertem Aluminiumchlorid auf Benzol und Knallquecksilber[7]).

[1]) Heine, B. 16, 1771 (1883). [2]) Bucherer, Z. Farb- und Textilind. 1, 70 (1902).
[3]) Sandmeyer, B. 17, 2653 (1884).
[4]) Hofmann, A. 142, 125 (1867); Gousiorowski und Merz, B. 17, 73 (1884).
[5]) Weith, B. 6, 212 (1873); Guillemard, A. ch. [8] 14, 363 (1908).
[6]) Weith, B. 6, 212 (1873). [7]) Scholl, B. 32, 3492 (1899); B. 36, 323 (1903).

1. $N \vdots C \cdot OH \xrightarrow{AlCl_3} Cl \cdot C \vdots N.$
Knallsäure — Intermediäres Zyanchlorid

2. $C_6H_6 + Cl \cdot CN \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CN + HCl.$

Mit feuchtem, also oxychloridhaltigem Aluminiumchlorid bildet sich Benzaldoxim.

15. Aus Säurechloriden und Blausäure in ätherischer Lösung mittels Pyridin zur Salzsäureabspaltung[1]).

$$C_6H_5COCl + H \cdot CN = C_6H_5COCN + HCl.$$
Benzoylchlorid — Benzoylzyanid

Wichtige Methode zur Darstellung von Säurezyaniden.

Darstellung von Benzoylzyanid. 42 g absolute Blausäure werden in Äther gelöst, 210 g Benzoylchlorid zugegeben und Pyridin langsam der Lösung zugefügt. Es bilden sich 133 g Benzoylzyanid und 55 g Dibenzoyldizyanid.

16. Durch Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone, wodurch Nitrile von Oxysäuren entstehen[2]). (Vgl. 2. Bd. 434, 512.)

$$C_6H_5CHO + HCN = C_6H_5CH(CN)(OH)$$
Benzaldehyd — Nitril der α-Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure)

Über die Bildung von dimolekularen Nitrilen, sowie von Zyan- und Dizyanpyridinen siehe v. Meyer[3]).

d) Halogenzyanide CN · Hal.

1. Durch Einwirkung von Chlor[4]), *Brom oder Jod*[5]) *auf wäßrige Blausäure, Quecksilberzyanid*[6]), *Kalium- und andere Metallzyanide*[7]) *und besonders Kaliumzyanid und Zinksulfat*[8]) *entstehen die Halogenzyanide.*

Die letzte Darstellungsweise ist die wichtigste für Chlorzyan.

$$Cl_2 + KCN = KCl + CN \cdot Cl.$$

Darstellung von Chlorzyan. 260 g Kaliumzyanid (= 4 Mol.), 90 g kristallisiertes Zinksulfat (= $^1/_3$ Mol. ca.) werden in 8 l Wasser gelöst und unter Kühlung auf 0° so lange Chlor eingeleitet, als gerade noch etwas Zinkzyanid ausgeschieden ist. Falls das Zinkzyanid vollständig verschwindet, so ist ein Überschuß von Chlor vorhanden, der durch Zugabe einer kleinen Menge Kaliumzyanid behoben werden kann. Aus der Lösung wird das Chlorzyan durch Erwärmen ausgetrieben und durch Chlorkalzium getrocknet. Für weitere Umsetzungen kann die nicht destillierte Lösung aufbewahrt werden. Sie enthält mindestens 30 g Chlorzyan im Liter.

e) Zyansäure, Zyanursäure, Knallsäure und deren Derivate.

1. Durch Oxydation einfacher und komplexer Zyanide mittels Metalloxyden bilden sich Zyanate. Ebenso wirkt jede andere oxydierende Substanz, z. B. der Luftsauerstoff.

$$KCN + O = KCNO.$$

Darstellung des Kaliumzyanats[9]). Man trägt in schmelzendes Zyankalium nach und nach Bleiglätte oder Mennige unter Umrühren ein; unter dem geschmolzenen Kalium-

---

[1]) Claisen, B. 31, 1024 (1898). [2]) Spiegel, B. 14, 239 (1881).
[3]) v. Meyer, J. pr. [2] 78, 497 (1908). [4]) Berthollet, A. ch. 1, 358 (1816).
[5]) Seubert und Pollard, B. 23, 1062 (1890).
[6]) Serullas, A. ch. 35, 291, 337 (1827); 38, 370 (1828).
[7]) Langlois, J. 1861, 345. [8]) Held, Bl. [3] 17, 287 (1897).
[9]) Liebig, A. 41, 289 (1842).

zyanat sammelt sich metallisches Blei. Die Salzmasse wird nach dem Erkalten mit siedendem, 80%igem Alkohol ausgezogen; die aus dem Alkohol auskristallisierenden Kristalle werden mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2. Durch Einleiten von Zyangas in verdünnte Kalilauge, wobei Zyanat neben Zyanid entsteht, analog der Einwirkung der Halogene auf Alkalien [1].

$$2\,KOH + (CN)_2 = KCN + KCNO + H_2O.$$

3. Zyansäure entsteht beim Erhitzen von wasserfreier Zyanursäure im Kohlensäurestrom und Verdichten des Dampfes durch eine Kältemischung [2].

Die im folgenden angegebenen Methoden führen primär zur Zyanursäure.

4. Zyansäure (Isozyanursäure) bildet sich bei der trocknen Destillation von Harnstoff [3].

An Stelle des Harnstoffs $CO(NH_2)_2$ kann treten Melam $C_6H_9N_{11}$, Melamin $(CN)_3(NH_2)_3$, Ammelin $(CN)_3 \cdot OH:(NH_2)_2$ und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$ [4].

5. Durch Übergießen von Harnstoff mit etwas über zwei Teilen Brom [5] *oder Einleiten von trocknem Chlor in geschmolzenen Harnstoff* [6].

$$12\,CO(NH_2)_2 + 9\,Cl = 9\,NH_4Cl + 3\,N + 4\,(CONH)_3.$$

Darstellung der Zyanursäure. Das nach Lemoult[6]) erhaltene Rohprodukt wird in kochendem Wasser gelöst, das man dann sofort erkalten läßt, wobei die Zyanursäure auskristallisiert. Aus den Mutterlaugen kann man den Rest der Säure als das charakteristische violette Kupferammoniumsalz mittels ammoniakalischer Kupfersulfatlösung ausfällen, aus dem die Säure in seidenartigen Nadeln mit Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird.

Über die **Darstellung der Zyanursäure** s. a. Hofmann und Olshausen [7].

6. Durch Entziehung von Ammoniak aus Harnstoff mittels wasserfreien Chlorzinks [8].

$$3\,CO(NH_2)_2 - 3\,NH_3 = (CONH)_3.$$

Darstellung der Zyanursäure. 10 g Harnstoff werden mit 20 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink im Ölbade auf ca. 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Salzsäure versetzt, worauf das entstehende Kristallmehl aus heißem Wasser umkristallisiert wird und schöne lange Nadeln bildet. Die Ausbeute kann bis zu 62% der Theorie betragen.

7. Isozyansäureester entstehen durch Oxydation von Isonitrilen durch Quecksilberoxyd. (Vgl. a. Isonitrile III, 3.)

8. Durch Destillation von alkylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumzyanat neben Zyanursäureestern [9].

$$\underset{\text{Alkylschwefelsaures Kalium}}{ROSO_3K} + KCNO = K_2SO_4 + \underset{\text{Isozyansäureester}}{RNCO}.$$

9. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Merkurinitrat auf Alkohol entsteht das Quecksilbersalz der Knallsäure $Hg(CNO)_2$ [10].

Die freie Säure wird aus dem Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure oder durch trockne Salzsäure unter Äther gewonnen [11].

---

[1]) Zettel, M. 14, 223 (1893). [2]) Baeyer, A. 114, 165 (1860).
[3]) Wöhler, A. 15; 619 (1835). [4]) Liebig, A. 10, 1 (1834); 26, 121, 145, (1838).
[5]) Smolka, M. 8, 65 (1887).
[6]) Wurtz, A. 64, 307 (1847); Lemoult, A. ch. [7] 16, 368 (1899).
[7]) Hofmann und Olshausen, B. 3, 271 (1870).
[8]) v. Walther, J. pr. [2] 79, 128 (1909). [9]) Wurtz, A. ch. [3] 42, 43 (1854).
[10]) Beckmann, B. 19, 993 (1886); Lobry de Bruyn, B. 19, 1370 (1886).
[11]) Scholvien, J. pr. [2] 32, 481 (1885).

f) Zyanamid $CN \cdot NH_2$.

1. Zyanamid bildet sich durch Einleiten von gasförmigem Chlorzyan in eine ätherische Ammoniaklösung [1]).

$$\underset{\text{Chlorzyan}}{CN \cdot Cl} + 2\,NH_3 = NH_4\,Cl + \underset{\text{Zyanamid}}{CN \cdot NH_2}.$$

Das ausfallende Chlorammonium wird durch Abfiltrieren getrennt.

2. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid [2]).

$$CO_2 + \underset{\text{Natriumamid}}{2\,Na \cdot NH_2} = 2\,NaOH + \underset{\text{Zyanamid}}{CN \cdot NH_2}.$$

3. Durch Erwärmen von Harnstoff mit Natrium [3]).

$$CO(NH_2)_2 + Na = NaOH + CN \cdot NH_2.$$

4. Durch Entschwefeln von Thioharnstoff mit Quecksilberoxyd [4]).

$$\underset{\text{Thioharnstoff}}{CS(NH_2)_2} + HgO = CN \cdot NH_2 + HgS + H_2O.$$

5. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung von Zyanamid entsteht Dizyanamid [5]) *besonders in Gegenwart von etwas Ammoniak* [6]).

II. Erkennung.

a) Zyan.

Zyangas ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, die Schleimhäute heftig reizend. Es zerfällt beim Durchschlagen elektrischer Funken in die Elemente. Brennbar mit charakteristischer purpurfarbener, bläulich, am Rande grünlich gesäumter Flamme, wahrscheinlich infolge der Bildung von Stickoxyden [7]). Sehr charakteristisch ist das Spektrum der Zyangasflamme [8]). Beim Überleiten über Kaliumkarbonat bildet sich Zyanid und Zyanat unter Entweichen von Kohlensäure. Aus Eiweißlösungen wird Zyanalbumin gefällt [9]). In defibriniertem Blut werden die roten Blutkörperchen zerstört; das Blut wird dunkel, methämoglobinhaltig. Zyangas erzeugt Krämpfe, Atemnot, Zyanose und allgemeine Lähmung [10]). Das Blut mit Zyan vergifteter Tiere zeigt dieselben Veränderungen des Absorptionsspektrums wie totes Blut nach Absorption von Zyangas.

b) Zyanwasserstoffsäure (Blausäure).

1. Blausäure ist in freiem Zustande ein mit wenig leuchtender, violetter Flamme brennbares Gas. Es ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. In wäßriger Lösung besitzt Blausäure den bekannten, an bittere Mandeln erinnernden aromatischen Geruch, der auf Zusatz von Alkalibasen oder -karbonaten verschwindet. Spuren von Blausäure in der Luft erteilen einer brennenden Zigarre einen äußerst charakteristischen Geschmack [11]).

---

[1]) Cloëz u. Cannizaro, A. **78**, 229 (1851). [2]) Beilstein u. Geuther, A. **108**, 991 (1858). [3]) Fenton, J. Chem. Soc. **1882**, I, 262; B. **15**, 2361 (1882).

[4]) Volhard, J. pr. [2] **9**, 25 (1874).

[5]) Beilstein und Geuther, A. **108**, 93 (1858); **123**, 241 (1862).

[6]) Haag, A. **122**, 22 (1862).

[7]) Smithells und Deut, J. chem. Soc. **1894**, I, 603; B. **27**, 611 (1894).

[8]) Ciamician, M. **1**, 635 (1880); Vogel, C. **1888**, 993.

[9]) Loew, J. pr. [2] **16**, 60 (1877). [10]) L. Lewin, Toxikologie, II. Aufl., 163.

[11]) Gattermann, A. **357**, 319 (1908).

2. Die Zyanwasserstoffsäure zeigt starke Neigung zur Bildung von Komplexsäuren und -salzen. Mit Merkurisalzlösungen bildet sie unlösliches Merkurizyanid, aus Merkurosalzen scheidet sie metallisches Quecksilber ab. Mit Silbernitrat gibt sie einen weißen, käsigen Niederschlag von Zyansilber, der dem Chlorsilber sehr ähnlich ist, jedoch am Licht weiß bleibt. Nach dem Zusatz von Kalilauge scheidet die Säure mit Ferro- und Ferrisalzlösung einen blauen Niederschlag von Berliner Blau ab. Bei sehr geringen Mengen Blausäure bildet sich zuerst eine grüne oder blaugrüne Lösung, aus der sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit absetzt. (Vgl. Stickstoff-Nachweis 1. Bd. 6.) Auf Zusatz von Salzsäure gehen die gleichzeitig gefällten Eisenniederschläge in Lösung, während das Berliner Blau ungelöst bleibt. Fügt man zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockne, so hinterbleibt ein Rückstand, der Ferrisalzlösungen dunkelrot färbt.

Wäßrige Blausäure gibt mit Eiweißlösungen einen reichlichen Niederschlag, den gasförmige Blausäure beim Einleiten nicht hervorruft. (Vgl. unter Zyangas 2. Bd. 688.)

3. Bei Blausäurevergiftungen wird das Blut gebräunt; die roten Blutkörperchen werden körnig, schließlich ganz zerstört. Im Spektrum verschwinden die Oxyhämoglobinstreifen.

c) Blausäureester, Nitrile.

Die Nitrile sind indifferente, in den niederen Reihen flüssige, in den höheren Reihen kristallisierbare, flüchtige Substanzen. Sie werden durch wäßrige Alkalien oder Säuren zu Fettsäuren und Ammoniak verseift (Gegensatz zu den Isonitrilen).

d) Zyansäure und Zyanate (Isozyansäure und Isozyanate).

Die Säure bildet bei niederer Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die, auf die Hand gebracht, blasenziehend wirkt. Sie riecht ähnlich wie Eisessig; der Dampf reizt stark zu Tränen, und ist nicht entzündlich. Sie verwandelt sich explosionsartig in das wahrscheinlich polymere Zyamelid.

Zyansaure Alkalien können ohne Zersetzung zur Dunkelrotglut erhitzt werden. In wäßriger Lösung zerfallen sie dagegen beim Kochen in Ammoniak und Karbonate. Das Ammoniumsalz lagert sich zu Harnstoff um.

e) Zyanursäure.

Die Zyanursäure ist in heißem Wasser und in Alkohol löslich, sie kristallisiert aus Wasser mit zwei Molekülen Kristallwasser in monoklinen Säulen [1]), aus konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure wasserfrei in Quadratoktaedern [2]). Die Kristalle reagieren und schmecken schwach sauer. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung mit konzentrierter Natronlauge scheiden sich feine Nadeln des tertiären Natriumsalzes aus, die beim Erkalten wieder verschwinden. Beim Vermischen der Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit einer ebensolchen Lösung von Kupfersulfat entsteht beim Erwärmen ein amethystfarbiger Niederschlag.

---

[1]) Schabus, J. 1854, 375; Keferstein, J. 1856, 436.

[2]) Wöhler, A. 15, 619 (1835).

III. Eliminierung.

a) Blausäure und blausaure Salze.

1. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird die Blausäure aus den meisten ihrer normalen und komplexen Salze ausgetrieben. In einigen jedoch, wie z. B. den Eisensalzen, ist sie so fest mit dem Metall verbunden, daß sie erst beim Erhitzen mit einem Gemisch von ungefähr drei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil Wasser zersetzt wird [1]. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man eine vollständige Zerlegung sehr beständiger Zyanide [2].

2. Durch Oxydation mit Oxyden und Superoxyden, Permanganat und Hypochlorit gehen die Zyanide in Zyanate über [3].

Darstellung von Kaliumzyanat. 20 g Kaliumzyanid werden in 300 g Wasser gelöst und innerhalb drei bis vier Stunden bei einer 5° C nicht übersteigenden Temperatur mit einer Lösung von 33 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser oxydiert [4].

3. Beim Überleiten von Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz bildet sich Methylamin [5]. $CNH + 2\,H_2 = CH_3NH_2$.

b) Blausäureester, Nitrile.

(Vgl. 2. Bd. 510.)

1. Die Nitrile werden durch wäßrige Alkalien oder Säuren verseift, wobei sie in Ammoniak und Karbonsäuren zerfallen.

$$CH_3C \vdots N + 3\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + NH_4OH.$$

Als Zwischenprodukte entstehen hierbei die Säureamide, die man erhält, wenn man die Nitrile mit Wasser auf 180° erhitzt [6] oder bei 40° mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge behandelt [7].

$$CH_3C \vdots N + 2\,H_2O_2 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3CO \cdot NH_2} + O_2 + H_2O.$$

Selbst Zyangas geht durch 3%iges Wasserstoffsuperoyxd und einen Tropfen Kalilauge quantitativ in Oxamid über: $(CN)_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxamid}}{(CONH_2)_2}$

Oft läßt sich ein Nitril gut verseifen, wenn man es in einer Kältemischung mit 100 ccm Äther und rauchender Salzsäure stehen läßt [8]. Vgl. auch 2. Bd. 512.

2. Mit organischen Säuren entstehen sekundäre Amide [9]:

$$R \cdot C \vdots N + OHCOR' = HN \begin{matrix} \cdot COR \\ \cdot COR' \end{matrix},$$

mit organischen Säureanhydriden tertiäre Amide [10]:

$$R \cdot C \vdots N + O \begin{matrix} \cdot COR' \\ \cdot COR' \end{matrix} = N \begin{matrix} \cdot (COR')_2 \\ \cdot COR \end{matrix}$$

---

[1] Rose, Z. anal. Chem. 1, 194, 288 (1862). [2] Weith, Z. 1869, 380.
[3] Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, Spec. Tl., IV. Aufl., 1036, 1130.
[4] Ullmann und Uzbachian, B. 36, 1807 (1903).
[5] Debus, A. 128, 200 (1863). [6] Engler, A. 149, 305 (1869).
[7] Radziszewski, B. 18, 355 (1885).
[8] Fittig, A. 299, 25 (1898); 353, 11 (1907).
[9] Gautier, A. 150, 187 (1869); Colby und Dodge, Am. 13, 1 (1891).
[10] Wichelhaus, B. 3, 847 (1870).

3. Bei starkem Erhitzen, besonders mit aromatischen Säuren erfolgt ein Austausch der Zyangruppe gegen die Karboxylgruppe [1]):

$$CH_3CN + C_6H_5CO_2H = CH_3COOH + C_6H_5CN.$$

4. Analog der Anlagerung von Wasser wird trockner Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thioamiden addiert [2]).

$$RC \vdots N + H_2S = RC\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown S \end{matrix}$$

Thioamid

5. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erfolgt Bildung von Imidhalogeniden [3]) $RC\begin{matrix} :NH \\ \cdot Cl \end{matrix}$. Brom wirkt zunächst substituierend auf das Alkyl unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, die sich dann, Imidbromid bildend, anlagert [4]).

$$C_2H_5 \cdot CN \longrightarrow C_2H_4Br \cdot CN + HBr \longrightarrow C_2H_4BrC\begin{matrix} :NH \\ \cdot Br. \end{matrix}$$

Überschüssige Bromwasserstoffsäure kann dann noch weiter addiert werden unter Bildung von Amidbromiden [5]) $RC\begin{matrix} \cdot NH_2 \\ \cdot Br_2 \end{matrix}$

Ebenso wirkt Jodwasserstoffsäure.

Chlor wirkt substituierend auf das Alkyl [6]).

Viele Chloride, z. B. Bor-, Titan-, Zinn-, Antimon-, Aluminium-, Gold- und Kuprochlorid können sich in analoger Weise wie die Salzsäure an Nitrile anlagern [7]).

6. Naszierender Wasserstoff wird unter Bildung von primären Aminen addiert [8]). $RNC + 2\,H_2 = RCH_2NH_2$. (Vgl. 2. Bd. 174.)

Durch trockne Hydrogenisation bei 180° bis 220° in Gegenwart von Nickelpulver entstehen primäre, sekundäre und tertiäre Amine [9]).

7. Hydroxylamin wird unter Bildung von Aldoximen addiert [10]).

$$RCN + NH_2OH = RC\begin{matrix} \cdot NOH \\ \cdot NH_2 \end{matrix}$$

Hydroxylamin Aldoxim

8. Unter Einwirkung von metallischem Natrium entstehen bei Gegenwart von absolutem Äther dimolekulare Additionsprodukte [11]).

$$\begin{matrix} R \cdot C \vdots N \\ + \\ R'CH_2 \cdot CN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \cdot C : NH \\ \cdot \\ R \cdot CH \cdot CN \end{matrix}$$

Iminonitril

In Abwesenheit eines Lösungsmittels, sowie beim Erhitzen mit trocknem

---

1) Colby und Dodge, Am. 13, 1 (1891); B. 24, 112 (1891).

2) Gautier, A. 142, 289 (1867); Bernthsen, A. 192, 46 (1878).

3) Gautier, A. 142, 289 (1867).

4) Engler, A. 133, 137 (1865); 142, 65 (1867).

5) Engler, A. 149, 305 (1869); Henry, Bl. [2] 7, 85 (1867).

6) Otto, A. 116, 195 (1869).

7) Rabaud, Bl. [3], 19, 785 (1898); C. 1898, II, 859; Gautier, A. 142, 289 (1867); Henke, A. 106, 280 (1858); Genvresse, Bl. [2] 49, 341 (1888).

8) Mendius, A. 121, 129 (1862); Ladenburg, B. 27, 78 (1894).

9) Sabatier und Senderens, C. r. 140, 482 (1905).

10) Tiemann, B. 17, 128 (1884); Nordmann, B. 17, 2746 (1884); Diels und Schilow, B. 41, 1899 (1908).

11) Rieß und v. Meyer, J. pr. [2] 31, 112 (1885); v. Meyer, J. pr. [2] 37, 396, 411 (1888); 38, 336 (1888); 39, 189, 544 (1889).

Natriumäthylat bilden sich als trimolekulare Kondensationsprodukte die sog. Zyanalkine, z. B. aus Äthylzyanid das Zyanäthin [1]).

$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & C & \\ CH_3 \cdot C & & N \\ NH_2 \cdot C & & C \cdot C_2H_5 \\ & N & \end{array}$$

9. Aus Benzonitril und Chloranilin, sowie aus Benzylzyanid und Anilin und den Derivaten dieser Substanzen entstehen Amidine [2]).

c) Zyansauerstoffverbindungen.

1. Isozyansäure zerfällt rasch in wäßriger Lösung über 0 ° in Kohlensäure und Ammoniak; in Alkoholen löst sie sich unter Bildung von Allophansäureestern [3]). $\underset{\text{Allophansäureester}}{(COOR)NH \cdot CO \cdot NH_2}$.

2. Sehr wichtig ist die Umlagerung des Ammoniumzyanats in wäßriger Lösung in Harnstoff.

$$\underset{\text{Ammoniumzyanat}}{CNONH_4} \longrightarrow \underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2}.$$

3. Phenylzyanat vereinigt sich mit Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Benzoylanilid [4]).

$$C_6H_6 + \underset{\text{Phenylzyanat}}{CON \cdot C_6H_5} = \underset{\text{Benzoylanilid}}{C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_5}.$$

4. Isozyansäureester werden durch Überleiten mit Wasserstoff über Nickelpulver bei Temperaturen von 180 ° bis 190 ° hydrogenisiert [5]).

$$C_2H_5N:CO + 3\,H_2 = H_2O + \underset{\text{Methyläthylamin}}{NH(CH_3)(C_2H_5)}.$$

Äthylester wird zu sekundärem Methyläthylamin reduziert. Nebenbei bildet sich Äthyl-, Diäthyl-, Triäthylamin, Kohlendioxyd und Diäthylharnstoff. Phenylisozyansäureester bildet hauptsächlich Diphenylharnstoff und Kohlendioxyd, daneben Anilin und Methan.

5. Zyanursäure (Isozyanursäure) zerfällt bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak.

6. Zyanstickstoffverbindungen.

Die Lösungen von Zyanamid gehen beim Stehen und Eindampfen in Dizyandiamid über [6]).

Bei Gegenwart von Alkalihydroxyd entsteht Harnstoff [7]). Mit konzen-

[1]) Frankland und Kolbe, A. 65, 269 (1848); A. Bayer, B. 2, 319 (1869); v. Meyer, J. pr. [2] 22, 261 (1880); 27, 152 (1883); 37, 396 (1888); 39, 194, 262 (1889); Troeger, J. pr. [2] 37, 407 (1888).

[2]) v. Walther und Großmann, J. pr. [2] 78, 479 (1908).

[3]) Traube, B. 22, 1572 (1889).

[4]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, Spez. Teil, IV. Aufl., 649.

[5]) Sabatier und Mailhe, Bl. [4] 1, 615 (1907).

[6]) Beilstein und Geuther, A. 108, 93 (1858); 123, 241 (1862); Haag, A. 122, 22 (1862).

[7]) Baumann, B. 6, 1773 (1873).

trierter Ameisensäure entsteht Harnstoff und Kohlenoxyd [1]). Mit freiem Schwefelwasserstoff und mit gelbem Schwefelammonium wird Thioharnstoff gebildet [2]).

Mit naszierendem Wasserstoff entsteht Ammoniak und Methylamin [3]).

$$CNNH_2 + 3\,H_2 = CH_3NH_2 + NH_3.$$

IV. Quantitative Bestimmung.

a) Ein Verfahren, um **freies Zyan quantitativ neben Zyanwasserstoff** zu bestimmen, beruht auf der Zerlegung des Zyans durch Kalilauge nach der Gleichung

$$CNH_2 + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O.$$

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird die Zyansäure in Ammoniak übergeführt und als solches titriert [4]).

b) Die **quantitative Bestimmung der Nitrile** beruht auf der Überführung derselben in Ammoniak durch Kochen mit 50 %iger Schwefelsäure bei 150 ° während einer Dauer von drei Stunden [5]).

c) Quantitative Bestimmung von gebundenem Zyan, Ferrozyan und Ferrizyan.

1. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zyans in der Blausäure und ihren einfachen Alkalisalzen erfolgt am besten als Zyansilber AgCN, welches auf Zusatz von überschüssiger Silbernitratlösung in der Kälte ausfällt, worauf die Lösung mit wenig verdünnter Salpetersäure angesäuert werden muß. Der Zusatz der Salpetersäure darf wegen der Flüchtigkeit der Blausäure nicht vor der Zugabe des Silbersalzes erfolgen. Das ausgefällte Zyansilber kann bei 100 ° auf gewogenem Filter als solches gewogen oder durch Glühen in einem gewogenen Porzellantiegel in metallisches Silber übergeführt werden. Die Bestimmung des Zyans in den komplexen Zyandoppelverbindungen des Eisens, Kupfers, Nickels, Kobalts, Platins erfolgt am besten mit Hilfe der Elementaranalyse.

Die Metallbestimmung in solchen Verbindungen ist meist erst möglich, nachdem der Zyankomplex durch energische Eingriffe zerstört worden ist. Dies kann z. B. beim roten und gelben Blutlaugensalz durch Behandeln der konzentrierten Lösungen mit einem Gemenge von konzentrierter oder noch besser rauchender HCl und konzentrierter HNO_3 geschehen. Die Operation wird nach Jannasch [6]) am besten in einem Erlenmeyerkolben mit Einschliffsteigrohr ausgeführt. Man erhitzt die Lösung auf einer Asbestplatte, bis die Farbe rein gelb geworden ist und fast kein Stickoxyd mehr entweicht. Aus diesen Lösungen kann dann das Eisen vollständig mit NH_3 als Hydroxyd ausgefällt werden.

2. Zur Analyse von Berliner Blau und ähnlichen technischen Produkten schwemmt man in dem obengenannten Kolben zuerst die abgewogene Menge mit etwas kochendem Wasser auf dem Wasserbade auf und bewirkt die Zersetzung durch alkalisches bez. ammmoniakalisches Wasser-

---

[1]) Emich, M. 10, 321 (1889); s. a. dort die andern Umsetzungen des Zyanamids.
[2]) Baumann, B. 6, 1773 (1873). [3]) Bamberger, B. 16, 1461 (1883).
[4]) Wallis, A. 345, 360 (1906). [5]) Guillemard, A. ch. [8] 14, 333 (1908).
[6]) Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Auflage, Leipzig 1904, S. 433—434.

stoffsuperoxyd. Auch Persulfate können unter Umständen bei der Analyse solcher Komplexverbindungen mit Erfolg Verwendung finden [1]).

3. Maßanalytische Bestimmung des Zyans, Ferrozyans und Ferrizyans. Bequemer und häufiger angewandt als die gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden für Zyanverbindungen sind die volumetrischen Verfahren, welche auch die Bestimmung der einfachen Zyanide bei Gegenwart von Halogenverbindungen und Rhodaniden gestatten.

a) Methode von Liebig [2]).

Blausäure und Alkalizyanide reagieren in neutraler oder alkalischer Lösung mit $^1/_{10}$ normal. $AgNO_3$-Lösung unter Bildung des komplexen löslichen Salzes $KAgCN_2$. Sobald alles Zyan in das Alkalisilberzyanid umgewandelt ist, erzeugt der nächste Tropfen der Silberlösung eine bleibende Trübung, die besonders deutlich wird, wenn man der Lösung vorher einige Tropfen KJ-Lösung hinzugefügt hat, da das primär gebildete reine AgCN sofort in das schwer lösliche gelbe AgJ übergeht.

1 $AgNO_3$ zeigt 2 CN an.

Auch Nickelsulfatlösung [3]) kann zur Bestimmung des Zyans unter den gleichen Bedingungen benutzt werden. 1 Nickel zeigt dann 4 CN an.

$$\underset{154,8}{NiSO_4} + \underset{260,6}{4\,KCN} = \underset{241,0}{K_2NiCN_4} + \underset{174,4}{K_2SO_4}.$$

b) Methode von Volhard [4]).

Man zersetzt mit überschüssiger Silbernitratlösung, so daß alles CN in AgCN übergeführt wird, säuert die Lösung dann mit verdünnter HNO_3 an und titriert den Silberüberschuß mit Rhodankalium in bekannter Weise zurück.

c) Jodometrische Methode von Rupp [5]).

Zyanide reagieren mit Jod in ätherischer Lösung unter Bildung von Zyanat

$$\left.\begin{array}{c} 2\,NaOH + \underset{253,7}{2\,J} = NaJO + NaJ + H_2O, \\ NaJO + \underset{26}{Cy'} = NaJ + \underset{42}{CyO'}. \end{array}\right\}$$

Je 10 ccm einer ca. 4% KCN-Lösung werden mit 5—20 ccm neutraler Kalilauge in einer Stöpselflasche gemischt, hierzu unter Umschwenken 25 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung hinzugefügt und am besten bei Wasserbadtemperatur etwa 30 Minuten stehen gelassen, wobei Entfärbung eintritt. Dann verdünnt man mit Wasser auf ca. 100 ccm, säuert mit verdünnter HCl an und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator zurück.

Die Jodlösung muß unbedingt zur alkalischen Zyanidlösung oder die Lauge zur Jod + Zyanidlösung hinzugefügt werden.

---

[1]) Dittrich und Hassel, B. 36, 1929 (1903).
[2]) Liebig, A. 77, 102 (1851).
[3]) Eigene, noch unveröffentlichte Beobachtungen.
[4]) Volhard, A. 190, 1 (1878).
[5]) Rupp, Ar. 243, 458 (1905).

d) Bestimmung von Ferrozyan.

1. Mit Kaliumpermanganat nach de Haën[1])-Bollenbach[2]).

Das Prinzip der Reaktion besteht in der Oxydation von $FeCN_6''''$ zu $FeCN'''$ in saurer Lösung durch $KMnO_4$ in saurer Lösung.

Nach der neuen Vorschrift von Bollenbach säuert man eine Lösung von K_4FeCN_6 mit verdünnter H_2SO_4 kräftig an und versetzt mit $^1/_{10}$ $KMnO_4$, bis die Flüssigkeit deutlich violettrot ist. Hierauf fügt man einige Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu und titriert den geringen Überschuß von $KMnO_4$ durch tropfenweise Zugabe von $^1/_{20}$ K_4FeCN_6-Lösung zurück. Beim Eintropfen des Ferrozyankaliums in die zu untersuchende Lösung entsteht sofort eine grünlich-blaue Wolke von Berliner Blau, welche beim Umschütteln so lange verschwindet, als überschüssiges $KMnO_4$ vorhanden ist. Ist alles $KMnO_4$ verbraucht, so erzeugt der erste Tropfen K_4FeCN_6 eine dauernde grünblaue Färbung, die durch einen Tropfen $KMnO_4$ wieder verschwindet. Der Umschlag ist scharf zu erkennen.

2. Mit Jod nach E. Rupp[3]).

Das Prinzip der Methode ist das gleiche wie bei dem Verfahren von de Haën, nämlich Überführung von $FeCN_6''''$ in $FeCN_6'''$ durch Jod in neutraler Tartratlösung. Man löst eine geeignete Menge (etwa 0,3—0,6 g) in 50 ccm Wasser, versetzt die neutrale Lösung mit 5—6 g Seignettesalz und einem Überschuß von $^n/_{10}$ Jodlösung. Nach einstündigem Stehen bei mittlerer Temperatur wird der Jodüberschuß (ohne Ansäuern) mit Thiosulfat und Stärkelösung zurücktitriert. 1 ccm $^n/_{10}$ Jod: 0,0212 g $FeCN_6''''$.

e) Bestimmung von Ferrizyan.

Das Ferrizyankalium wird in alkalischer Lösung zu Ferrozyankalium reduziert und letzteres nach de Haën-Bollenbach oder Rupp titriert.

Zur Ausführung löst man nach Treadwell[4]) in einem 300 cm-Kolben 6 g des Ferrizyanids in Wasser, macht mit KOH stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und gießt eine konzentrierte $FeSO_4$-Lösung hinzu. Zuerst fällt gelbbraunes $Fe(OH)_3$, später schwarzes $Fe_3O_4 + x\,aq$, was als Endpunkt der Reaktion anzusehen ist. Nach dem Erkalten verdünnt man bis zur Marke, filtriert durch ein trocknes Filter und titriert je 50 ccm wie oben angegeben. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd[5]) kann man die Reduktion in alkalischer Lösung leicht ausführen und dann in saurer Lösung titrieren.

B. Isozyangruppe (—N⋮C).

Die Isozyan-(Karbylamin-)Gruppe unterscheidet sich dadurch von der Zyan-(Nitril-)Gruppe, daß das Alkyl bei der ersteren mit dem Stickstoff-, bei der letzteren mit dem Kohlenstoffatom verknüpft ist.

---

[1]) de Haën, A. 90, 160 (1854).
[2]) Bollenbach, Fr. 1908, 687.
[3]) Rupp, B. 35, 2430 (1902) u. Ch. Z. 1909, 3.
[4]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 3. Aufl. (1905).
[5]) Kassner, Ar. 1890, 182; vgl. dagegen auch Rupp u. Schiedt, B. 35, 2434 (1902).

I. Einführung.

1. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Zyansilber [1].

$$AgN \vdots C + JR = RN \vdots C + AgJ.$$

Statt des Zyansilbers kann auch Zyanquecksilber und Zyanzink angewendet werden [2].

Darstellung des Butylkarbylamins. Man mischt 100 g Butyljodid mit 150 g trockenem Silberzyanid in einem Kolben, der dann mit einer vertikalen Kühlröhre versehen in ein Ölbad gebracht wird, und erhitzt auf 130°. Nach anderthalb Stunden wird die Masse gelb und teigig, es entwickelt sich ein Gemisch von Butylen und Zyanwasserstoffsäure. Man muß nun die Operation unterbrechen, da die Ausbeute schlechter wird, wenn sich der Kolbeninhalt bräunt. Zu dem entstandenen Doppelsalz CNC_4H_9, AgNC setzt man Wasser und Zyankalium, wobei sich unter Erwärmen eine ölige Schicht von unreinem Butylkarbylamin abscheidet, das durch Destillation rektifiziert wird. Es geht bei 113° bis 122° über.

2. Durch Einwirkung von alkoholischem oder kaustischem Kali auf Gemische von Chloroform und primären Aminen [3].

$$\underset{\text{Primäres Amin}}{RNH_2} + \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 3\,KOH = \underset{\text{Isonitril}}{RN \vdots C} + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Hofmanns Isonitrilprobe. Zur Ausführung erhitzt man ein primäres Amin mit etwas Chloroform und Ätzkali im Reagenzrohr. Es tritt sofort der charakteristische, widerliche Geruch des Isonitrils auf. Die Reaktion ist sowohl für primäre Amine, wie für Chloroform außerordentlich scharf.

3. Bei der Destillation der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin [4])

$$\underset{\text{Additionsprodukt von Triäthylphosphin und Senföl}}{(NR_2)CS(R_2P)} = \underset{\text{Triäthylphosphinsulfid}}{R_3PS} + \underset{\text{Isonitril}}{RN \vdots C}.$$

II. Erkennung.

Die Isonitrile sieden niedriger als die Nitrile, sie besitzen einen spezifischen widerlichen Geruch. In Wasser sind sie etwas löslich. Die Isonitrile verbinden sich mit den Alkyljodiden [5]) und unterscheiden sich von den Nitrilen durch ihre Verseifbarkeit zu Ameisensäuren und primären Aminen.

III. Eliminierung.

1. Die Isonitrile werden beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und mit verdünnten Mineralsäuren zu Ameisensäure und primären Aminen verseift [6]).

$$\underset{\text{Isonitril}}{R \cdot N \vdots C} + 2\,H_2O = \underset{\text{primäres Amin}}{R \cdot NH_2} + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}.$$

---

[1]) Gautier, A. ch. [4] 17, 203 (1869); A. 146, 119, 124 (1868); 149, 29, 155 (1869); 151, 239 (1869); 152, 222 (1869); Guillemard, A. ch. [8] 14, 311 (1908).

[2]) Calmels, C. r. 99, 239 (1884); B. 17, 419 (1884).

[3]) Hofmann, A. 144, 114 (1867); 146, 107 (1869); B. 3, 767 (1870).

[4]) Hofmann, B. 3, 767 (1870).

[5]) Ljubawin, B. 18, 407 Ref. (1885).

[6]) Gautier, A. ch. [4] 17, 203 (1869).

2. Durch Einwirkung von Natrium in amylalkoholischer Lösung werden die aromatischen Isonitrile hydrogenisiert [1]).

$$\underset{\text{Phenylkarbylamin}}{C_6H_5 \cdot NC} + 2\,H_2 = \underset{\text{Phenylmethylamin}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3}.$$

3. Die aliphatischen Karbylamine werden durch reinen Wasserstoff in Gegenwart von reinem Nickel- oder Kupferpulver bei 160° bis 180° zu sekundären Aminen reduziert [2]).

$$\underset{\text{Methylkarbylamin}}{CH_3NC} + 2\,H_2 = \underset{\text{Dimethylamin}}{NH \cdot (CH_3)_2}.$$

4. Organische Säuren geben substituierte Fettsäureamide [3]).

$$CH_3NC + \underset{\text{Essigsäure}}{HO_2C \cdot CH_3} = \underset{\text{Essigsäure-Methylamid}}{CH_3\,CONHCH_3} + CO.$$

5. Quecksilberoxyd oxydiert die Isonitrile zu Isozyansäureestern unter Abscheidung von metallischem Quecksilber [4]).

$$RNC + HgO = RNCO + Hg.$$

IV. Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung der Karboxylamine dient entweder die Bestimmung des Stickstoffs oder die des Karbylkohlenstoffs durch Addition von Brom oder besser durch Behandlung mit Natriumhypobromid, wobei nach den beiden Reaktionen:

$$1.\; C_2H_5NC + BrONa + H_2O = NaBr + CO_2 + C_2H_5NH_2$$
$$2.\; 2\,C_2H_5NH_2 + 2\,BrONa = 2\,NaBr + 2\,C_2H_5OH + N_2$$

quantitativ Stickstoff entwickelt wird. Eine dritte Methode beruht auf der Wasserentziehung aus Oxalsäurekristallen, nach der Formel

$$4\,RNC + 2\,C_2H_2O_4 + H_2O = 4\,RNCHOH + 3\,CO + 3\,CO_2$$

so daß vier Moleküle Karbylamin drei Moleküle Oxalsäure zersetzen. Durch Auffangen des Kohlendioxyds läßt sich die Menge Karbylamin bestimmen [5]).

C. Thiozyangruppe (CSN—).

I. Einführung.

a) Thiozyansäure, Rhodanwasserstoffsäure (CNSH).

1. Durch Destillation von konzentrierter Rhodankaliumlösung mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure [6]).

$$2\,CNSK + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CNSH.$$

2. Durch Zersetzen von Rhodanammonium mit kalter 40 %iger Schwefelsäure und Ausschütteln mit Amylalkohol [7]).

Darstellung von Rhodanwasserstoffsäure. Wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure wird erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch von

[1]) Nef, A. 270, 277 (1892). [2]) Sabatier u. Mailhe, Bl. [4] 1, 612 (1907).
[3]) Gautier, A. ch. [4] 17, 203 (1869). [4]) Gautier, A. ch. [4] 17, 203 (1869).
[5]) Guillemard, A. ch. [8] 14, 328 (1908). [6]) Meitzendorff, P. 56, 63 (1842).
[7]) Stokes und Cain, Am. Soc. 29, 443 (1907).

gleichen Teilen Kaliumrhodanid und Phosphorpentoxyd unter starker Eiskühlung in einer Wasserstoffatmosphäre von 40 bis 60 mm Druck[1]).

3. Durch Zerlegung von Quecksilber- oder Bleirhodanid mit Schwefelwasserstoff[2]).

b) Rhodanide (CNS · Me).

1. Zyankalium nimmt freien Schwefel in wäßriger Lösung sowohl wie in geschmolzenem Zustande auf unter Bildung von Rhodankalium.

Auch wirkt Zyankalium schwefelentziehend auf Metallsulfide ein.

$$CNK + S = CNSK.$$

$$CNK + CuS = Cu + CNSK.$$

Ebenso wie Zyankalium wirkt gelbes Blutlaugensalz[3]).

2. Durch Überleiten von Zyan über Mehrfach-Schwefelkalium[4]).

c) Rhodanwasserstoffsäure-Ester, Alkylrhodanide (CNS · Alk).

1. Entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen bez. Dialkylsulfaten[5]).

$$CH_3OSO_2 \cdot OCH_3 + KSCN = CH_3SCN + CH_3OSO_3K.$$

Darstellung von Methylrhodanid. Ein Mol. (gleich 97 g) getrocknetes Rhodankalium wird in 50 g Wasser gelöst; zu der noch kalten Lösung bringt man etwa in drei Abständen ein Mol. (gleich 126 g) Dimethylsulfat. Nach jedesmaligem Einbringen des letzteren wird der Kolbeninhalt heftig geschüttelt. Durch Wasserkühlung kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbade wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, in dem sich das Methylrhodanid als Ölschicht über der wäßrigen Salzschicht ansammelt. Nach der Trennung wird es mit Kalziumchlorid getrocknet und destilliert. Ausbeute 80—81 % gleich 59—60 g.

2. Beim Digerieren von Rhodankalium mit Jod- oder Bromalkyl[6]).

$$NCSK + JC_2H_5 = NCSC_2H_5 + KJ.$$

3. Bei Einwirkung von Chlorzyan auf Bleimerkaptide[7]).

$$(C_2H_5S)_2Pb + Cl \cdot CN = 2\,C_2H_5SCN + PbCl_2.$$

d) Isorhodansäureester, Senföle (CSN · AlK).

1. Bei Einwirkung von Thiokarbonylchlorid auf primäre Amine[8]).

$$\underset{\text{Thiokarbonylchlorid}}{CSCl_2} + H_2NC_2H_5 = \underset{\text{Äthylisorhodanid}}{CSNC_2H_5} + 2\,HCl.$$

2. Durch Destillation von Quecksilber- und Silbersalzen der monoalkylierten Dithiokarbaminsäuren[9]).

$$AgS \cdot CS \cdot NHC_2H_5 \longrightarrow 2\,CS \cdot NC_2H_5 + Ag_2S + H_2S.$$

Monoalkyliertes dithiokarbaminsaures Silber

3. Durch Behandeln der Dialkylthioharnstoffe mit Phosphorpentoxyd[10]).

$$\underset{\text{Dialkylthioharnstoff}}{CS(NHR)_2} \longrightarrow \underset{\text{Senföl}}{CSNR} + NH_2R.$$

---

[1]) Rosenheim und Levy, B. 40, 2166 (1907). [2]) Hermes, Z. 1866, 417.
[3]) Porret, Gilberts A. 53, 184 (1816); Berzelius, Berzel. Jahrb. 1, 48.
[4]) Wöhler, P. 3, 181 (1825). [5]) Walden, B. 40, 3214 (1907).
[6]) Hofmann, B. 1, 177 (1867). [7]) Hofmann, B. 1, 177 (1867).
[8]) Rathke, A. 167, 218 (1873). [9]) Hofmann, B. 1, 170 (1868).
[10]) Hofmann, B. 15, 985 (1882).

Darstellung des Senföls. Ein Teil des aromatischen Thioharnstoffes wird mit zwei bis drei Teilen der flüssigen Phosphorsäure von der Zusammensetzung H_3PO_4, H_2O (ca. 62 % Anhydrid) in einem Ballon auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Aufschäumen mehr eintritt. Das gebildete Senföl wird mit Wasserdampf übergetrieben. Angaben über die Ausbeute fehlen.

4. Aus Isozyansäureester mit Phosphorpentasulfid [1]).

$$\underset{\text{Phenylisozyanat}}{5\,C_6H_5NCO} + P_2S_5 = \underset{\text{Phenylsenföl}}{5\,C_6H_5NCS} + P_2O_5.$$

5. Durch Umlagerung beim Erhitzen der isomeren Alkylrhodanide [2]).

$$CNSR \rightarrow CSNR.$$

Über *Zyansulfide* siehe: Spiegel, „Der Stickstoff" (1903) 706.

II. Erkennung.

a) Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze.

1. Die Rhodanwasserstoffsäure ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Sie besitzt einen scharfätzenden Geruch. Wasserfrei ist die Säure eine scharfriechende weiße Kristallmasse, die sich über 0° schnell zersetzt und in Wasser, Alkohol und Äther von 0° leicht löslich ist [3]).

2. Die löslichen Salze der Rhodanwasserstoffsäure sowie diese selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Lösung, mit Kupfersulfat eine smaragdgrüne. Mit Goldsalzen tritt infolge Ausscheidung metallischen Goldes eine violette Färbung auf. Mit α-Naphthol und Schwefelsäure entsteht beim Übereinanderschichten ein grüner Ring, beim Durchschütteln eine prächtig violette Färbung.

b) Ester der Rhodanwasserstoffsäure

sind riechende Flüssigkeiten, in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Oxydationsmittel führen sie in Sulfonsäuren und Blausäure über. Über ihr Verhalten gegen Hypochlorite siehe Oechsner de Koninck [4]). Naszierender Wasserstoff reduziert sie zu Merkaptanen und Blausäure, wobei die letztere zu Alkylamin weiter reduziert wird. Mit Thiobenzoësäure bilden sie Additionsprodukte (Unterschied gegen Senföle). Über das weitere Verhalten gegen Reagenzien siehe 2. Bd. 700.

c) Isorhodansäureester.

Isorhodansäureester, Senföle, sind meist stechend riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die auf der Haut Blasen ziehen. In Wasser sind sie wenig oder gar nicht löslich. Über ihr Verhalten gegen Reagenzien siehe 2. Bd. 700. Sie unterscheiden sich von den Rhodansäureestern durch ihr Verhalten gegen Thiobenzoësäure, mit der sie Schwefelkohlenstoff bilden [5]).

[1]) Michael und Palmer, Am. 6, 258 (1884/85); B. 18, 72 (1885).
[2]) Hofmann, B. 13, 1350 (1880); Wheeler, Am. 26, 345 (1901); Berthelot, C. r. 130, 441 (1900).
[3]) Rosenheim und Levy, B. 40, 2166 (1907).
[4]) Oechsner de Koninck, C. r. 126, 838 (1898).
[5]) Wheeler und Merriam, Am. Soc. 23, 283 (1901).

III. Eliminierung.

a) Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze.

1. Bei der Destillation der Rhodanwasserstoffsäure mit Mineralsäuren entstehen Kohlenoxysulfid, Ammoniak, Dithiokarbaminsäure, Kohlendioxyd, Ameisensäure sowie Stickstoff und schwefelhaltige Verbindungen [1]).

2. Schwefelwasserstoff spaltet die Säure in Ammoniak und Schwefelkohlenstoff [2]). $HSCN + H_2S = NH_3 + CS_2$.

3. Das Ammoniumsalz bildet beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd Pseudoschwefelzyan $H(CN)_3S_3$. Organische Säuren verseifen zu Kohlenoxysulfid und Säurenitrilen oder Amiden [3]).

b) Rhodanwasserstoffsäureester.

1. Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, oxydieren zu Sulfonsäuren und Blausäure [1]). $RSCN + O_2 + H_2O = \underset{\text{Sulfonsäure}}{RSO_3H} + CNH$.

2. Naszierender Wasserstoff reduziert zu Merkaptan und Amin, wobei intermediäre Blausäurebildung eintritt [4]).

$$RSCN + 3\,H_2 = \underset{\text{Merkaptan}}{RSH} + \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2}.$$

3. Konzentrierte Schwefelsäure bildet Kohlendioxyd, Ammoniak und Dithiokohlensäureester [4]).

4. Natriummetall spaltet in Disulfid und Zyannatrium [4]).

$$2\,RSNC + Na_2 = 2\,NaCN + R_2S_2.$$

5. Schwefelwasserstoff wird bei 100° absorbiert unter Bildung von Dithiokarbaminsäureester [4]). $RSNC + H_2S = \underset{\text{Dithiokarbaminsäureester}}{SR \cdot CS \cdot NH_2}$

c) Isorhodanwasserstoffsäureester, Senföle.

1. Salpetersäure oxydiert die Ester zu Schwefelsäure, Kohlendioxyd und Amin [5]).

$$RNCS + 2\,O_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + RNH_2.$$

2. Naszierender Wasserstoff reduziert zu Alkylamin und Thioformaldehyd; nebenbei bildet sich Methylalkylamin und Schwefelwasserstoff [5]).

$$RNCS + 2\,H_2 = RNH_2 + \underset{\text{Thioformaldehyd}}{CH_2S}.$$

$$RNCS + 3\,H_2 = RNHCH_3 + H_2S.$$

3. Mit konzentrierter Salzsäure bei 100° unter Druck findet Verseifung statt zu Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Alkylamin [5]).

$$RNCS + 2\,H_2O = RNH_2 + CO_2 + H_2S.$$

4. Mit konzentrierter Schwefelsäure findet Spaltung statt in Alkylamin und Kohlenstoffoxysulfid [5]). $RNCS + H_2O = RNH_2 + COS$.

---

[1]) Klason, J. pr. [2] 36, 59 (1887). [2]) Völckel, A. 43, 80 (1842).
[3]) Kékulé, B. 6, 113 (1873). [4]) Hofmann, A. Suppl. 1, 53 (1861/62).
[5]) Hofmann, B. 1, 177 (1868).

5. Alkohole werden beim Erhitzen unter Druck auf 110° addiert unter Bildung von Alkylthiokarbaminsäureestern [3]).

$$RNCS + C_2H_5 \cdot OH = NHR \cdot CS \cdot OC_2H_5.$$

6. Mit Merkaptanen bilden sich entsprechend Dithiokarbaminsäureester.

7. Addiert werden Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amine und Triäthylphosphin unter Bildung substituierter Thioharnstoffe [4]).

$$RNCS + H_2S = \underset{\text{Dithiokarbaminsäureester}}{SR \cdot CS \cdot NH_2}$$

8. Mit Thiobenzoësäure bilden sie beim Erwärmen Schwefelkohlenstoff und Benzamid [1]) (Unterschied von den Thiozyanaten).

$$RNCS + \underset{\text{Thiobenzoësäure}}{C_6H_5COSH} = \underset{\text{Alkylbenzamid}}{C_6H_5CONHR} + CS_2.$$

IV. Quantitative Bestimmung.

A. Rhodanwasserstoffsäure.

Das Rhodanwasserstoffion kann in den Alkalisalzen mittels einer Anode aus Silber elektrolytisch bestimmt werden [2]).

a) Gewichtsanalytische Methode.

Rhodanwasserstoffsäure und ihre einfachen Salze lassen sich gewichtsanalytisch sehr gut mit Hilfe von Kupfersalzen nach Goudouin bestimmen, indem Kupferrhodanür [3]) bei 120°—130° am besten auf einem Goochtiegel gewogen wird. Die Überführung in Sulfid ist keineswegs, wie meist angegeben wird, notwendig. Meist führt man die Rhodangruppe SCN aber durch Oxydation mit konzentriertem HNO_3-Bromwasser oder durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd in die SO_4-Gruppe über und fällt aus einer salzsauren Lösung wie gewöhnlich mit $BaCl_2$-Lösung schwefelsaures Barium, das als solches zur Wägung gebracht wird [4]). Diese Methode führt auch bei Gegenwart von Halogen- und Zyanverbindungen zum Ziele.

b) Maßanalytische Methoden.

1. Silbermethode von Volhard [5]).

Man versetzt die Lösung eines Rhodanids mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ Silberlösung, säuert mit HNO_3 an, fügt Eisenammoniakalaun hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ normaler Rhodankaliumlösung den Überschuß des Silbers zurück.

2. Kupferrhodanürmethode von Volhard [6]).

Man versetzt eine mit genügend schwefliger Säure versetzte Lösung eines Kupfersalzes mit einer titrierten Lösung von Ammoniumrhodanid, solange noch

---

[1]) Hofmann, B. 2, 117 (1869). [2]) Ponzio, B. 29, 651 (1896).
[3]) Wheeler und Merriam, Am. Soc. 23, 283 (1901).
[4]) Hildebrand, Am. Soc. 29, 447 (1907).
[5]) Goudouin, Bl. [3] 13 303 (1895); s. auch Scheiber, B. 41, 3822 (1908).
[6]) Treadwell, Lehrbuch der anal. Chem., III. Aufl., S. 237.
[7]) Volhard, A. 190, 151 (1878).
[8]) Volhard, A. 190, 51 (1878); s. auch Theodor, Ch. Z. 1908, 889 und Kuhn, Ch. Z. 1908, 1056.

schmutzig-dunkelgrünes Kupferrhodanid $Cu(SCN)_2$ ausfällt, das beim Umschwenken momentan in weißes Rhodanür übergeht.

$$2\,CuSO_4 + 2\,(NH_4)SCN + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cu(SCN) + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Tritt keine Farbenänderung mehr auf, so gibt man noch etwas Rhodanid hinzu, läßt erkalten, spült mit Wasser in einen Meßkolben, verdünnt zur Marke und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter in einen trocknen Kolben und titriert schließlich mit Silberlösung wie oben beschrieben das überschüssige Rhodanid in einem aliquoten Teile.

3. Jodometrische Verfahren von A. Thiel[1]) und Rupp[2]).

Man gibt zu einer Rhodankaliumlösung 2 g $NaHCO_3$ und die zur Auflösung dieses Salzes nötige Menge Wasser sowie 50 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Glasstöpselflaschen (deren Stopfen lose genug sitzen müssen, um das gebildete CO_2 entweichen zu lassen), gibt man 20 ccm 2 n HCl hinzu und titriert sofort mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indikator zurück. Sehr genaue Methode. Es treten folgende Reaktionen ein

$$1.\ CNS' + 4\,J_2 + 4\,H_2O \rightarrow SO_4'' + 7\,J' + 8\,H' + CNJ$$

und nach dem Ansäuern

$$2.\ CNJ + J' \rightarrow J_2 + CN'.$$

Die Gesamtreaktion ist demnach:

$$3.\ CNS' + 3\,J_2 + 4\,H_2O \rightarrow SO_4'' + 6\,J' + 8\,H' + CN'.$$

Noch schneller ausführbar ist die Methode von Rupp[1]), der die Rhodanlösung zuerst mit soviel Normallauge versetzt, daß auf 25 ccm Jod ca. 10—20 ccm Lauge kommen, dann Jodlösung hinzufügt und etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad stehen läßt. Dann tritt die Oxydation nach der Gleichung

$$CNS' + 4\,NaJO \rightarrow CNO' + SO_3 + 4\,NaJ$$

ein. Nach den Abkühlen und Ansäuern mit verdünnter HCl wird das überschüssige Jod wie üblich zurücktitriert. Bedingung für das Gelingen dieser Titration ist die Abwesenheit von Ammonsalzen.

Zur quantitativen Bestimmung von Rhodan- und Zyanwasserstoffsäure bestimmt man am besten Zyan nach Liebig und Zyan + Rhodan nach Volhard oder arbeitet nach Rupp, indem man einmal Rhodan + Zyan in ätzalkalischer Jodlösung und Rhodan allein in bikarbonathaltiger Jodlösung bestimmt. Über die Bestimmung von Halogenwasserstoff, Rhodan- und Zyanwasserstoffsäure in Gemischen vergleiche auch Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 1905, S. 513 und Rupp[3]).

B. Bestimmung von Senfölen[4]).

Nach Kuntze läßt sich Senföl in Senfspiritus quantitativ bestimmen, indem 5 ccm derselben in einen Meßkolben von 100 cm mit 10 ccm NH_3-Flüssigkeit und 50 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt werden, wobei auf den Kolben ein Steigrohr zu setzen ist. Dann wird ab-

[1]) Thiel, B. 35, 2766 (1902). [2]) Rupp, Ar. 243, 460 (1905).
[3]) Rupp, Ar. 243, 460 (1905). [4]) Kuntze, Ar. 246, 58 (1908).

gekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man filtriert die über dem Niederschlag stehende Lösung ab und titriert in 50 ccm derselben nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wie gewöhnlich den Silberüberschuß nach Volhard zurück.

Anhang.

Selenozyangruppe (Se.CN—).

Die Selenozyangruppe verhält sich analog der Sulfozyangruppe. Dargestellt worden ist bisher die freie Säure $(CNSe)_4H$ [1], eine Anzahl der Salze derselben [2], sowie einige ihrer Ester [3]. Im allgemeinen sind die Selenozyanide und die Ester leichter zersetzlich als die entsprechenden Thioverbindungen.

[1]) Verneuil, Bl. [2] 46, 193 (1886); Kypke und Neger, A. 115, 207 (1860).

[2]) Cameron und Davy, Chem. N. 34, 63 (1876); Clarke, B. 11, 1325 (1878); Schiellerup, A. 109, 125 (1859).

[3]) Stolte, B. 19, 1577 (1887); Schiellerup, A. 109, 125 (1859); Proskauer, B. 7, 1281 (1874); Hagelberg, B. 23, 1090 (1890).

